Ueber
Triphenylthiokarbinol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Ernst Mittag
aus Cöthen (Anhalt).

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1915.

Referent: Prof. Dr. H. Schulze.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	5
Experimenteller Teil	24
I. Versuche zur Darstellung des Thiokarbinols	24
II. Darstellung des Thiokarbinols	25
III. Darstellung des Triphenylchlormethans	26
IV. Eigenschaften des Thiokarbinols	27
V. Darstellung von Salzen des Thiokarbinols	29
VI. Darstellung von Estern des Thiokarbinols	31
VII. Darstellung von Aethern des Thiokarbinols	32
VIII. Verhalten des Thiokarbinols gegen Oxydationsmittel (Triphenylmethyldisulfid)	33
IX. Einwirkung von Chlor auf das Thiokarbinol	36
X. Darstellung des Triphenylmethylschwefelchlorids	37
XI. Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Alkohole	39
XII Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Phenole	40
XIII. Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Ammoniak	41
XIV. Acetylchlorid und Sulfamid	42
XV. Benzaldehyd und Sulfamid	43
XVI. Monomethylamin u. Triphenylmethylschwefelchlorid	44
XVII. Acetylchlorid und Methyltriphenylsulfomethylamid	45

XVIII. Salpetrigsäuregas u. Methyltriphenylsulfomethylamid 46
XIX. Dimethylamin und Triphenylmethylsulfochlorid . . 47
XX. Verhalten des Triphenylschwefelchlorids gegen aromatische Amine 47
XXI. Verhalten des Triphenylschwefelchlorids gegen Triphenylthiokarbinol 49
XXII. Trichlormethylschwefelchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid 50
XXIII. Triphenylmethylschwefelchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid 51
XXIV. Verhalten des Triphenylthiokarbinols gegen Diazoniumsalze 51
XXV. Verhalten des Thiokarbinols gegen NO_2 oder N_2O_4 52
XXVI. Spaltung des Thiokarbinols und seiner Derivate durch Silbersalze 55

Theoretischer Teil.

Bald nach der Entdeckung des Triphenylmethans durch Kekulé und Franchimont[1] (1872) bemühte man sich, auch das letzte Methanwasserstoffatom durch die Phenylgruppe zu ersetzen und so zum Tetraphenylmethan zu gelangen. Aber man stieß auf unerwartete Schwierigkeiten. Während es mit Leichtigkeit gelang, in der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe sämtliche Wasserstoffatome durch die Methylgruppe zu ersetzen, versagte die Kunst des Chemikers beim Versuche dafür aromatische Radikale einzuführen. Erst mehr als 20 Jahre später gelang Gomberg[2] die Darstellung des Tetraphenylmethans, und noch mehr Mühe bereitete das Hexaphenyläthan. Gombergs Versuche, letzteres darzustellen, hatten zu ganz neuartigen äußerst interessanten Entdeckungen geführt, zum Triphenylmethyl, einem Körper, der wie kein anderer der organischen Chemie mit Vertretern fast sämtlicher Körperklassen, mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ketonen, Nitrilen, Estern und Aethern lockere Additionsprodukte zu bilden vermag.[3] Bald nach dieser Entdeckung erkannte man auch, daß die merkwürdigen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes mit manchen Eigentümlichkeiten der Derivate des Triphenylmethans im Zusammenhange stehen, welche der Triphenylmethangruppe eine Ausnahmestellung verleihen.

---

[1] B. 5, 907 [1872].

[2] B. 30, 2043 [1897]; 36, 1089 [1903].

[3] Ber. 34, 2727 [1901]; 35, 1825 [1902]; 38, 1333, 2447 [1905].

Schon das Triphenylkarbinol zeigt sich in seinen Reaktionen stark abweichend von den übrigen Alkoholen. So läßt es sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mittels Acetylchlorids acetylieren. Ganz ohne Analogie ist das Verhalten des Triphenylmethylchlorids z. B. gegen magnesiumorganische Verbindungen, indem es mittels Phenylmagnesiumjodid das Chloratom abspalten läßt, ohne sich auch nur spurenweise mit dem Phenylrest zu verbinden. Im Gegensatz zu den sonstigen Halogenalkylen verhält sich dieses Chlorid wie ein Säurechlorid; denn an feuchter Luft spaltet es HCl ab, durch kaltes Wasser wird es langsam, durch kochendes Wasser sofort zersetzt, und mit Alkohol bildet es sogleich den Aethyläther. Das wirkliche Säurechlorid dieser Reihe dagegen, nämlich das Chlorid der Triphenylessigsäure, überrascht uns wieder dadurch, daß es ganz und gar nicht den Charakter eines Säurechlorids zeigt. Das Chloratom ist in ihm außerordentlich fest gebunden, viel fester als im Triphenylmethylchlorid. Daher bleibt es beim Liegen an feuchter Luft unverändert und kann sogar aus Alkohol umkristallisiert werden. Selbst nach dreistündigen Erhitzen mit 10%iger Kalilauge bleiben noch fast 30% unverändertes Säurechlorid übrig. Die Triphenylessigsäure, das Triphenylacetonitril und die von Schmidlin[1] entdeckte Magnesiumverbindung des Triphenylmethylchlorids schließen sich diesen Ausnahmen durchaus an.

Schon an den wenigen angeführten Beispielen läßt sich erkennen, daß wir es beim Triphenylmethan und seinen Derivaten mit einer ganz eigenartigen Körperklasse zu tun haben, und dieses von der Norm abweichende Verhalten finden wir auch beim Triphenylthiokarbinol wieder, mit dessen Darstellung und näheren Untersuchung ich mich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer seit den letzten Semestern beschäftige.

An älteren Versuchen zur Darstellung des Thiokarbinols hat es nicht gefehlt. Schon vor 30 Jahren veröffentlichte

[1] B. 41, 426 [1908]; 39, 4195 [1906]; 40, 2827 [1907]; 41, 426 [1908].

Elbs[2] eine kurze Notiz darüber; dennoch ist das Triphenylthiokarbinol bis zu meiner Untersuchung nicht zugänglich gewesen. Ich versuchte zunächst, es durch Umsetzung des Triphenylmethylchlorids mit NaSH in alkoholischer Lösung zu erhalten, bekam aber als Hauptprodukt entweder Triphenylkarbinol oder Triphenylmethyläthyläther je nach den Reaktionsbedingungen und daneben ein schwefelhaltiges Produkt, das sich aber nicht umkristallisieren ließ, sondern zunächst stets als Oel auftrat. Auch durch Zusammenschmelzen von vollkommen wasserfreiem K_2S mit Triphenylchlormethan ließ sich kein schwefelhaltiger Körper erhalten. Beim Durchleiten von trocknem Schwefelwasserstoff durch geschmolzenes $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ wurde HCl abgespalten, und das Endprodukt war ein Gemisch von Triphenylmethan mit Schwefel. Nachdem noch einige andere Methoden erfolglos durchgeprüft waren, z. B. Reduktion des Triphenylmethylrhodanids, kehrte ich zu den ersten Versuchen zurück und suchte durch Variation der Versuchsbedingungen zu erreichen, daß das Chlormethan nicht mit dem Alkohol reagierte, sondern den gesuchten Körper ergab; meine Bestrebungen waren von Erfolg. Das Triphenylthiokarbinol läßt sich in einer Ausbeute von 75—80% an reinem Produkt darstellen durch Einwirkung $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ auf NaSH unter Einhaltung ganz bestimmter, im experimentellen Teile angegebener Versuchsbedingungen.

Es ist ein prächtig kristallisierender, farbloser Körper, von großer Reaktionsfähigkeit. Wie das Triphenylkarbinol einen Hydroxylrest von ganz besonderer Art besitzt, der in seinen Eigenschaften an verschiedene Körperklassen erinnert und sich mit keiner der bekannten Arten der Hydroxylgruppe ganz in Einklang bringen läßt, so weist das Thiokarbinol einen eigenartigen HS-Rest auf. Das Triphenylkarbinol ist ein Alkohol und müßte daher auch saure Eigenschaften aufweisen, und zwar müßte es nach der alten Anschauung infolge der An-

---

[1] B. 17, 700 [1884], vergl. B. 37, 3060 [1904]; 38, 270 [1905]. A. 394, 182 [1912].

wesenheit der „3 negativen Radikale“ stärker sauer sein als der Methylalkohol. Auffallenderweise verhält es sich aber gegen Alkalien sehr indifferent. Entgegen der Angabe von Hemilian[1] fanden Schlenk und Mair[2], daß das Karbinol selbst beim Kochen in Xyloll-lösung mit Natrium keine Natriumverbindung bildet, sondern erst beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes Karbinol. Man hat das Triphenylkarbinol auch mit den Basen verglichen[3], weil es bei den Reaktionen wie diese nicht das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe austauscht. Das Radikal Triphenylmethyl würde dann einem Metall[4] entsprechen, und in der Tat zeigt es auch sonst metallähnliche Eigenschaften. Wie Natrium verbindet es sich mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyd und ist in freiem Zustande als einwertige Gruppe existenzfähig. Sogar die Fähigkeit der Metalle, aus ihrer Salzlösung durch ein anderes Metall verdrängt werden zu können, findet sich bei ihm wieder.[5] Fügt man nämlich zu einer Triphenylmethyllösung eine benzolische Lösung von Phenyl-biphenyl-naphtyl-methylchlorid, so erzeugt jeder einfallende Tropfen sofort die tiefbraune Färbung des Phenyl-biphenyl-naphtylmethyls. Aber nicht nur andere metallähnliche organische Methylradikale verdrängen sich gegenseitig, sondern die Metalle selbst setzen Triphenylmethyl aus seinen verschiedenartigsten Verbindungen in Freiheit. Namentlich mit dem Aluminium ließe sich das Triphenylmethyl gut vergleichen. Aluminiumhydroxyd reagiert ebenfalls nicht alkalisch und gibt mit Schwefelsäure doch ein wahres Salz. Das Triphenylmethylchlorid gibt wie $AlCl_3$ an feuchter Luft HCl ab. Wie weit die Analogie des Triphenylthiokarbinols mit der entsprechenden Aluminiumverbindung geht, läßt sich nicht sagen, da das Aluminiumhydrosulfid nicht bekannt ist. Aber das Verhalten des bekannten Aluminiumsulfids läßt vermuten, daß das

---

[1] B. 7, 1207 [1874].
[2] B. 44, 1176 [1911].
[3] v. Bayer, B. 35, 1196 [1902]; 40, 3083 [1907].
[4] B. 35, 2403 [1902]; 40, 1880 [1907]; 35, 1825 [1902].
[5] Schmidlin, Das Triphenylmethyl [1914] Seite 100.

Hydrosulfid noch leichter als jenes Schwefelwasserstoff abspaltet, und diese Fähigkeit findet sich beim Thiokarbinol wieder. Hiervon wird im weiteren Verlaufe der Arbeit ausführlicher die Rede sein.

Kehren wir zunächst einmal zu den sauren Eigenschaften des neuen Körpers zurück. Wie jedes Merkaptan stärker sauer ist als der entsprechende Alkohol, so bildet auch das Triphenylthiokarbinol viel leichter Salze als die entsprechende Sauerstoffverbindung. Von ihnen habe ich ein Silber- ein Quecksilber, ein Blei- und ein Natriumsalz dargestellt. Aber auch hier zeigt sich dieselbe Eigentümlichkeit wie beim Karbinol; das Triphenylthiokarbinol ist nämlich viel weniger sauer als seine Stammsubstanz, das nicht die „3 negativen Phenylgruppen" enthaltende Methylmerkaptan. Es löst sich zwar in Kalilauge, wird aber aus alkoholisch-alkalischer Lösung infolge hydrolytischer Spaltung des Alkalisalzes durch Wasser als freies Thiokarbinol gefällt, falls das Alkali nicht in größerem Ueberschuß vorhanden ist. In fester Form erhält man das Natriumsalz, wenn man eine kalt-gesättigte Lösung des Thiokarbinols in Aether mit kalter, höchst konzentrierter Natronlauge schüttelt.

Nach Vorländer sind die schwach sauren Eigenschaften des neuen Körpers nicht weiter überraschend. In früheren Arbeiten[1] hat er an einer Anzahl von Beispielen nachweisen können, daß die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metall einmal abhängt von dem Nichtmetall, mit welchem der Wasserstoff in direkter Verbindung steht, also z. B. O, S in -OH, -SH; dann aber auch von den folgenden, besonders von dem ungesättigten Zustand derselben. Fängt man die Numerierung der Atome beim Wasserstoffatom an, so hat sich herausgestellt, daß z. B. die Säuren die Kombination $H^1 \cdot E^2 \cdot E^3 : E^4$ oder auch $H^1 \cdot E^2 \cdot E^3 : E^4$ und $H \cdot E : E : E$ aufweisen. Die ungesättigten Elemente 3 und 4 bilden die "reaktive Gruppe".

---

[1] A. 320, 67 [1902]; 345, 251 [1906].
B. 34, 1633, 1637 [1901]; 35, 1845 [1902].

Es hat sich nun gezeigt, daß beim H das Maximum der Beweglichkeit eintritt, wenn die mehrfache Bindung in der 3·4 Stellung sich befindet. Weder bei 2·3 $H^1 \cdot E^2 : E^3$ noch bei 4·5 Stellung $H^1 \cdot E^2 \cdot E^3 \cdot E^4 : E^5$ vermag die reaktive Gruppe auf die Beweglichkeit des Wasserstoffes verstärkend einzuwirken. Nun enthält aber das Triphenylthiokarbinol diese Gruppe in 4·5 Stellung $H^1 \cdot S^2 \cdot C^3 \cdot (C^4 = C^5)_{3\ \text{Phenyl}}$ daher seine schwach sauren Eigenschaften.

Um das Triphenylthiokarbinol als Thioalkohol zu charakterisieren, stellte ich den Methylthioäther und den Essigsäure- und Benzoësäure-ester dar. Ersterer läßt sich sowohl mit Jodmethyl als auch mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute als farbloser Körper erhalten; letztere entstehen, wenn man das entsprechende Säurechlorid in Pyridinlösung auf das Thiokarbinol einwirken läßt. Dagegen gelingt es nicht, sie mit Hilfe des Säureanhydrids zu gewinnen, da das Thiokarbinol in saurer Lösung sofort Schwefelwasserstoff abspaltet. Diese Tatsache ist auch für die Derivate des Thiokarbinols von Bedeutung. Fast ausnahmslos muß man bei ihnen das Auftreten von freier Säure verhüten. Es sei auch bemerkt, daß nahezu alle Reaktionen in der Kälte oder doch bei gewöhnlicher Temperatur sich abspielen.

Merkwürdig ist das Verhalten des Thiokarbinols gegen Oxydationswirkungen. Während aus den sonstigen Merkaptanen sehr leicht das Disulfid sich bildet, bei manchen sogar die Darstellung des Merkaptans Mühe bereitet, weil dieses vom Luftsauerstoff sofort oxydiert wird, ist das Thiokarbinol in säurefreier Luft sehr beständig. Die Darstellung des Disulfides machte sogar große Schwierigkeiten. Vergeblich versuchte ich, die Oxydation in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff, Hypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Ferricyankalium zu bewirken. Es entstanden dabei meist halbfeste und harzige, in Aether teilweise lösliche Niederschläge, die trotz des Umkristallisierens sehr unscharf und unter Zersetzung zwischen 120° und 180° schmolzen. Bei der Oxydation scheint ein Teil des Schwefels aus dem Thiokarbinol unter

Bildung schwefelfreier Produkte losgelöst zu werden. Schließlich bediente ich mich eines Verfahrens, das von Courant und Richter[1] vor ungefähr 30 Jahren aufgefunden und von Holmberg[2] in neuerer Zeit wieder zur Darstellung der Disulfide empfohlen wurde und das darin besteht, daß man Sulfurylchlorid in alkalischer Lösung auf das Merkaptan einwirken läßt. Der gewünschte Erfolg trat ein. Das Disulfid konnte als ein weißes in Aether schwer lösliches Produkt erhalten werden. Es ist in mancher Hinsicht viel unbeständiger als Thiokarbinol. Beim Aufbewahren und Abdunsten einer feuchten Lösung in Benzol-Aether, beim Erwärmen und Umkristallisieren mit Alkohol und Aether bildeten sich bisweilen unter Schwefel- und Schwefelwasserstoff-Abscheidung grüne, nach der Entfärbung mit Tierkohle blaue Lösungen, die allmählich wieder grün und dann braun wurden und aus denen beim Abdunsten unter andrem ein schwefelfreier, gegen 180° schmelzender Körper auskristallisierte.

Bei der Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium entstehen aus dem Thiokarbinol Triphenylmethan und Schwefelnatrium.

Neben der Fähigkeit die HS-Gruppe leicht abspalten zu lassen, zeigt das Thiokarbinol aber auch ein leicht bewegliches H-Atom in derselben Gruppe, eine Eigentümlichkeit, die bisher an Merkaptanen mit aliphatisch gebundenen HS-Rest in diesem Umfange nicht beobachtet worden ist. Auf rein aromatischem Gebiete sind in letzter Zeit von Zincke[3] und seinen Schülern zuerst Vertreter einer neuen Klasse von Schwefelverbindungen, welche dem Typus Ar SCl entsprechen, entdeckt worden. Das Triphenylmethylschwefelchlorid ist der erste Vertreter dieser Klasse mit aliphatisch gebundenem — SCl. Die von Zincke angewandte Methode, das Thiophenol oder dessen Disulfid in Tetrachlorkohlenstoff- oder

[1] B. 18, 3178 [1885].
[2] A. 359,91 [1908].
[3] B. 44, 769 [1911]; 45, 471, 1495, 2965, 3457, 3468 [1912]. A. 394, 55 [1912].

Chloroformlösung zu chlorieren, führte beim Triphenylthiokarbinol nicht zum Ziele, stets wurde der Triphenylmethylrest abgespalten und es bildete sich Triphenylmethylchlorid, selbst wenn die berechnete Menge Chlor zur Anwendung kam oder dem Reaktionsgemisch Ca CO_3 oder PbO zur Bindung der entstehenden Salzsäure zugesetzt wurden. Ausgehend von der Annahme, daß das schon von Rathke entdeckte $CSCl_4$ die Struktur $Cl_3C \cdot SCl$ habe, versuchte ich zum $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$ durch die Kondensation von $CSCl_4$ mit Benzol nach Friedel-Kraffts zu kommen. Aber diese Synthese führte zum Thiobenzophenon. Es verhält sich hier das $CSCl_4$ ähnlich wie das $CSCl_2$. Den gesuchten Körper erhielt ich schließlich mit Sulfurylchlorid. Läßt man auf 2 Mol. Thiokarbinol in alkoholisch-alkalischer Lösung 1 Mol. SO_2Cl_2 einwirken, so entsteht, wie schon erwähnt wurde, das Triphenylmethyldisulfid:

$$2(C_6H_5)_3C \cdot SH + SO_2Cl_2 + 4NaOH =$$
$$= [(C_6H_5)_3C \cdot S]_2 + 2NaCl + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Wirken aber 2 Mol. SO_2Cl_2 auf 2 Mol. Thiokarbinol in gesättigt ätherischer Lösung ein, so fällt das in Aether schwerer lösliche Triphenylmethylschwefelchlorid, ein schön kristallisierender Körper von gelber Farbe, aus.

$$(C_6H_5)_3C \cdot SH + SO_2Cl_2 = (C_6H_5)_3C \cdot SCl + SO_2 + HCl$$

Diese Farbe kommt dem $(C_6H_5)_3$ CSCl selbst zu und nicht etwa einer Verunreinigung. Das Triphenylmethylschwefelchlorid gehört damit zu der kleinen Gruppe von einfachen Triphenylmethylderivaten, die gefärbt sind. Die sonstigen bisher bekannten Beispiele dafür sind das Sulfat, Perchlorat, Chromat.

Wenn man das Triphenylmethylschwefelchlorid mit den Zincke'schen Schwefelchloriden vergleicht, so fällt diesen gegenüber zunächst seine ziemliche Beständigkeit auf. Man kann es mit Wasser kochen, ohne eine nennenswerte Zersetzung zu bemerken. Aus Alkohol und auch aus Eisessig läßt es sich umkristallisieren. Wässrige Natronlauge wirkt in der Hitze allmählich zersetzend ein. Schneller wird es beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge zerstört. Der hierbei

entstehende in Aether, Benzol und Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche schwefelfreie Körper schmilzt bei 185°. Aceton wirkt nicht auf das Schwefelchlorid ein. Versucht man es in Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure zu oxydieren, so entsteht Triphenylkarbinol. Wendet man statt Salpetersäure Wasserstoffsuperoxyd an, so bleibt das Schwefelchlorid unverändert. Schlämmt man es in Eisessig auf und leitet in der Kälte einen Chlorstrom hindurch, so gehen die gelben Kristalle des Triphenylmethylschwefelchlorids in blendend weißes Triphenylmethylchlorid über. Aus allem geht hervor, daß das Chloratom sehr fest gebunden ist und daß, wenn eine Einwirkung stattfindet, meist die ClS-Gruppe abgespalten wird, ein Verhalten, welches von dem der Zinckeschen Schwefelchloride stark abweicht.

Anderseits läßt sich aber auch das Chlor durch die verschiedensten Radikale ersetzen. So reagiert das Schwefelchlorid mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen, mit Alkoholaten und Phenolaten, mit Thioalkoholen unter Bildung neuer schwefelhaltiger Körper.

Das einfachste Reaktionsprodukt mit Ammoniak ist das Triphenylmethylsulfamid, $(C_6H_5)_3C \cdot SNH_2$, zu welchem man gelangt, wenn man einen Ueberschuß von Ammoniak in der Kälte auf eine ätherische oder benzolische Lösung des Schwefelchlorids einwirken läßt. Es ist ein farbloser bei 128° schmelzender Körper. Aminische Eigenschaften besitzt er entweder überhaupt nicht, oder doch nur in sehr geringem Maße. Er löst sich nicht in verdünnten Säuren, scheint aber mit Ueberchlorsäure ein Salz zu bilden; denn beim Schütteln seiner konzentrierten Lösung in Benzol mit Ueberchlorsäure fällt ein in Benzol schwer löslicher Körper aus. Die Amidogruppe kann acetyliert werden. So gelangt man zu einem Acetylderivat des Triphenylmethylsulfamids. Ferner läßt es sich wie jedes Amin mit Aldehyden kondensieren. Als Beispiel dafür stellte ich das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd dar. Auch mit den Ketonen scheint es zu reagieren; doch habe ich diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf das Schwefelchlorid in der Hitze, führten zu der Erkenntnis, daß die in der Kälte sehr gut und schnell verlaufende Reaktion bei Ausführung in siedendem Benzol sehr langsam erfolgt. Das Ausgangsmaterial zeigt sich hier als sehr beständig. Erst nach mehrstündigem Einleiten von NH_3 in die siedende Toluollösung war die Umsetzung vollständig.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$ mit Monomethylamin, so gelangt man in glatter Reaktion zu einem Triphenylmethyl-monomethyl-sulfamid $(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot CH_3$, einem farblosen, in Blättchen kristallisierenden Stoff. Dieser läßt sich, ebenso wie das eben beschriebene Amid, in Pyridinlösung mittels Acetylchlorides acetylieren. Interessant ist besonders das Einwirkungsprodukt von Salpetrigsäure-Gas auf das Monomethylsulfamid. Es entsteht ein Nitrosoderivat welches äußerst leicht spaltbar ist. So kommt es vor, daß es sich schon beim Umkristallisieren aus Methylalkohol unter lebhafter Gasentwicklung zum Methyläther des Triphenylkarbinols umsetzt. Die näheren Bedingungen unter denen diese Zersetzung eintritt, sowie die Natur des auftretenden Gases habe ich bisher noch keiner Prüfung unterzogen. Auch beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt tritt eine Gasentwicklung auf. Ob diese beiden Gase identisch sind mit demjenigen, welches besonders stürmisch, fast explosionsartig, auftritt, wenn man die Substanz mit konz. Schwefelsäure oder mit 70%iger Ueberchlorsäure übergießt, bedarf ebenfalls noch der genaueren Untersuchung. Auffällig an der Substanz ist noch, daß sie die Liebermann'sche Reaktion nicht giebt, was wohl darauf hinweist, daß hierbei keine salpetrige Säure, sondern der ganze schwefelhaltige Rest abgetrennt wird.

Wie mit dem Methylamin, so reagiert das Schwefelchlorid auch mit andern aliphatischen Aminen sehr leicht bei Temperaturen unter 0°. Ich habe nur noch das ebenfalls farblose Triphenylmethyl-dimethyl-sulfamid dargestellt.

Schwieriger gestaltet sich die Reaktion mit aromatischen

Aminen. Anilin und Schwefelchlorid gaben bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel und bei Innehaltung der verschiedensten Temperaturen nur ein braunes Oel, obwohl das Auftreten freier Salzsäure durch Anwendung der doppelten Menge Anilin verhindert worden war. Schließlich gelangte ich bei Anwendung von o-Toluidin zu einem kristallisierenden Körper, wenn ich das fein gepulverte Schwefelchlorid mit Toluidin durchtränkte. Diese Masse war bis zum folgenden Tage zu einer harten Masse erstarrt, aus welcher das $(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ in kristallisierter Form gewonnen werden konnte. Dasselbe Verfahren führte auch beim Anilin zum Ziele, zum $(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot C_6H_5$ Beide Körper sind an sich farblos. Beim Aufbewahren wird namentlich das Anilinderivat schon nach einigen Tagen violett bis braun. Unter den früher erwähnten Bedingungen gelang es nicht, ein Acetyl- oder Nitrosoderivat zu erhalten. Aminische Eigenschaften sind nicht nachweisbar.

Als Beispiel für die Wirkung des Schwefelchlorids auf Alkoholate wählte ich Methylalkoholat. Kocht man beides in Methylalkohol als Lösungsmittel kurze Zeit bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Schwefelchlorides, so erhält man beim Erkalten ein farbloses Triphenylmethyl-oxymethylsulfid, $(C_6H_5)_3C \cdot SOCH_3$.

Mit Phenolen reagiert das Schwefelchlorid in der Weise, daß der Wasserstoff der Hydroxylgruppe und nicht wie bei den Zincke'schen Schwefelchloriden ein Wasserstoffatom vom Kerne des Phenols ersetzt wird. Das so entstehende Triphenylmethyl-oxyphenylsulfid, $(C_6H_5)\ C \cdot SO \cdot C_6H_5$ löst sich nämlich nicht in Natronlauge und läßt sich auch nicht methylieren oder acetylieren. Im Gegensatz zu dem schön kristallisierenden Triphenylmethyl-oxymethylsulfid hat es die unangenehme Eigenschaft, nur schwer zu kristallisieren und auch in der Ausbeute weniger ergiebig zu sein.

Einen Beweis dafür, daß dem Triphenylmethylschwefelchlorid wirklich die angenommene Struktur zukommt, daß nämlich das Chlor am Schwefel sitzt, ist außer mehreren an

anderer Stelle erwähnten Gründen, darin zu erkennen, daß es mit Triphenylthiokarbinol in Pyridinlösung sich zu dem Triphenylmethyldisulfid kondensieren läßt.

Eine ganz eigenartige Reaktion findet zwischen dem Triphenylthiokarbinol und Diazoniumsalzen statt, eine Reaktion, die bisher an Thioalkoholen und Thiophenolen noch nicht beobachtet zu sein scheint, wenigstens habe ich in der Literatur keine Angaben darüber gefunden. Eine verwandte Reaktion ist vielleicht diejenige der Diazoniumsalze auf Sulfinsäuren. Hier hatte Königs 1877 die vereinzelt gebliebene Beobachtung gemacht, daß benzolsulfinsaures Natrium, $C_6H_5 \cdot SO_2Na$, mit Diazobenzolchlorid benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2 \cdot SO_2C_6H_5$ gibt.

Die Einwirkung von Diazoniumchlorid auf das Thiokarbinol verläuft nach der Gleichung $(C_6H_5)_3C \cdot SNa + Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_5 = (C_6H_5)_3C \cdot SN_2C_6H_5 + NaCl$ und führt zu einem Benzolazothiotriphenylmethan oder Benzolazotriphenylmethylsulfid, einem gelben in Blättchen kristallisierenden Körper, der ziemlich beständig ist, sich aber beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Stickstoffentwicklung zersetzt. An Stelle von Diazobenzolchlorid lassen sich auch andere Diazoverbindungen anwerden; so habe ich z B. auch mit diazotierter Sulfanilsäure ein gleichfalls gelbes Produkt bekommen.

Ueberraschend ist auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Thiokarbinol, welche zu einem dunkelgrün gefärbten Körper führt. Man gelangt zu ihm entweder durch Einleiten von gasförmigen trockenem NO_2 in eine Benzollösung des Thiokarbinols unter guter Kühlung, oder durch Einwirkung von $NaNO_2$ und Essigsäure oder auch mit flüssigem N_2O_4. Die letzte Methode hat den Vorzug, daß man einen Ueberschuß von Stickoxyden, der vielleicht schädlich wirken könnte, leichter vermeiden kann. Die Analyse und auch die Molekulargewichtsbestimmungen, sowie seine Zersetzungsprodukte lassen den neuen Körper als den Triphenylmethylester der Thiosalpetrigen Säure erscheinen. Es kommt ihm die Formel zu $(C_6H_5)_3C \cdot SNO$. Auffälligerweise

gibt er ebenso wie das Nitrosoderivat des Triphenylmethylmonomethylsulfamids nicht die Liebermann'sche Reaktion. Er löst sich in Alkohol schwer, viel leichter in Benzol und Chloroform. Im durchfallenden Lichte erscheinen diese Lösungen, namentlich die konzentrierten, dunkelrot, im auffallenden grün. Beim Liegen an der Luft zeigt er kaum eine Veränderung, bewahrt man ihn aber in Exsikkator über conc. Schwefelsäure oder Chlorcalium oder auch nur im geschlossenen Gefäß auf, so zersetzt er sich allmählich. Die leuchtend grüne Färbung wird unansehnlich, dann bräunlich, und schließlich ist das ganze Produkt gelblich-weiß: es ist in Triphenylkarbinol übergegangen. Besonders schnell erleidet es in Lösungen Zersetzung. So ist eine Benzollösung schon nach zweitägigem Stehen vollständig entfärbt. Ob alle diese Zersetzungen auf geringe Mengen von Stickoxyden oder vielmehr auf die Entstehung von Salpetersäure zurückzuführen sind, habe ich bisher noch nicht festgestellt. Die Bildung des Triphenylmethylthionitrits scheint nach der Gleichung zu erfolgen:

$$(C_6H_5)_3\ C \cdot SH + N_2O_4 = (C_6H_5)_3\ C \cdot SNO + HNO_3.$$

Bei der Darstellung des neuen Körpers nach allen 3 Methoden gelingt es nicht quantitative Umsetzung zu erzielen. Sobald eine bestimmte Menge NO_2 oder N_2O_4 zur Wirkung gekommen ist, tritt eine plötzliche Zersetzung des schon gebildeten $(C_6H_5)_3\ C \cdot SNO$ ein. Diese Zersetzung ist begleitet von einer starken Erwärmung und einer sehr lebhaften Entwicklung von Stickoxyden. Man muß daher beim Zufügen von NO_2 oder N_2O_4 sehr vorsichtig verfahren. Das Nitrosotriphenylthiokarbinol müßte sich viel bequemer mit Hilfe von N_2O_3 darstellen lassen, gemäß der Gleichung:

$$2\ (C_6H_5)_3\ C \cdot SH + N_2O_3 = 2\ (C_6H_5)_3\ C \cdot SNO + H_2O.$$

Versuche hierzu sollen noch angestellt werden. Das grüne Nitrosoderivat scheint sich mit Hilfe von Jod zur farblosen Nitroverbindung oxydieren zu lassen und damit zum Triphenylmethylester einer Thiosalpetersäure. Doch habe ich hierüber noch keine genaueren Untersuchungen angestellt.

Ein Analogon zum Triphenylmethylthionitrit scheint in der chemischen Literatur nicht bekannt zu sein. Königs[1] hat die Reaktion zwischen Benzolsulfinsäure und Salpetrigersäure studiert. Er gelangte hierbei zu zwei Verbindungen, zum Di- und zum Tribenzsulfonhydroxylamin,

$$(C_6H_5\text{-}SO_2)_2\,NOH \text{ und } (C_6H_5SO_2)_3\,NO;$$

von dem ersten gibt er an, daß es die Liebermann'sche Reaktion nicht zeigt.

Die der Schwefelverbindung entsprechende Sauerstoffverbindung, das Triphenylmethylnitrit $(C_6H_5)_3$ CO-NO, ist von Schlenk und Mair[2] als farbloser Körper durch Einwirkung nitroser Gase auf eine ätherische Lösung von Triphenylkarbinol erhalten worden. Es ist gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich, da es leicht in Karbinol übergeht. Dasselbe Produkt konnten sie neben dem isomeren gleichfalls ungefärbtem Triphenylnitromethan auch aus NO_2 und Triphenylmethyl erhalten, während reines NO mit Triphenylmethyl das grüne Triphenylnitrosomethan[3], $(C_6H_5)_3$ C.NO, gibt, das aber seiner großen Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden konnte.

Sämtliche vorstehend beschriebenen Derivate des Thiokarbinols haben das Gemeinsame, daß sie sich grün färben, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Ob diese auch bei andern Gelegenheiten beobachtete Grünfärbung auf eine gemeinsame Ursache, vielleicht die Bildung von Thiobenzophenon, zurückzuführen ist, muß noch dahingestellt bleiben. Vielleicht wäre sie ein einfaches Hilfsmittel, zur Erkennung des Schwefels in den Reaktionsprodukten.

Eine charakteristische Eigenschaft, die fast allen Triphenylmethanderivaten zukommt, ist die Abspaltbarkeit des Triphenylmethylrestes. Die Hilfsmittel, welche diese Trennung bewirken, sind sehr verschiedener Natur. Bei manchen Körpern tritt die Spaltung beim Erhitzen ein, bei anderen durch

---

[2] B. 11, 617.
[1] B. 44, 1172 [1911].
[3] B. 44, 1170 [1911].

das Licht, durch Kathodenstrahlen, durch Elektrolyse, durch das Wasser, durch Einwirkung von Metallen, wie Zn, Hg, Ag, durch Silbersalze und fast ausnahmslos durch Säuren. Diese geringe Haftfestigkeit findet sich beim Triphenylthiokarbinol und seinen Derivaten wieder, sie ist bei einigen größer, bei andern geringer. So sind das Thiokarbinol selbst und vor allem das Schwefelchlorid, der Triphenylmethylester der hypothetischen thiounterchlorigen Säure, verhältnismäßig beständig, während das Disulfid, das Thionitrit und das Nitrosoderivat des Triphenyl-methyl-monomethyl-sulfamids leicht zersetzlich sind. Sämtlichen neuen schwefelhaltigen Derivaten ist gemeinsam, daß sie von Alkalien entweder garnicht oder doch weit geringer angegriffen werden als von Säuren. Auch von Baeyer[1] schildert die Triphenylmethylsulfosäure als eine gegen Alkalien beständige, durch Säuren aber zerlegbare Verbindung. Das Thiokarbinol spaltet H_2S ab, wenn man in seine kochende Benzollösung trocknes Salzsäuregas einleitet. Die Reaktion beginnt sofort, wird aber erst nach sehr langer Zeit zu Ende geführt. Es entsteht hierbei Triphenylmethylchlorid. Gegen Essigsäure ist das Thiokarbinol, falls man nicht übermäßig lange kocht, wenig empfindlich. Man kann es daraus umkristallisieren, ohne daß der Schmelzpunkt eine Erniedrigung zeigt. Essigsäureanhydrid dagegen entwickelt H_2S. Auch das Triphenylmethylthiobenzoat verträgt im Gegensatz zum Thioacetat ein Umkristallisieren aus Eisessig. Die übrigen sind alle mehr oder weniger dagegen empfindlich.

Was die Spaltungen der neuen Schwefelkörper besonders interessant macht, ist die Möglichkeit auf diesem Wege zu neuen besonders auch anorganischen Körpern zu gelangen. Konzentrierte Schwefelsäure spaltet sie sämtlich und löst den Triphenylmethylrest mit der für die Triphenylmethanderivate charakteristischen Farbe auf. Der übrige Teil des Moleküls entweicht teilweise unzersetzt als Gas, z. B. beim Thiokarbinol sehr stürmisch als H_2S, beim Methylthioäther als Methylmerkaptan. Doch ist die

[1] B. 35, 3016 [1912].

konzentrierte Schwefelsäure nicht das geeignete Spaltungsmittel um empfindliche Körper herauszuspalten. Sie wirkt zu stark zersetzend und namentlich oxydierend; so tritt beim Uebergießen des Thiokarbinols damit neben H_2S auch noch SO_2 und S auf. 70%ige Ueberchlorsäure ist ihr vorzuziehen, weil dieser die oxydierende Wirkung fehlt. Die Untersuchungen befinden sich ebenfalls noch im Anfangsstadium; sie sind im experimentellen Teile erwähnt.

Ungemein charakteristisch ist die Spaltung mit Silbersalzen. Eine alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt mit alkoholischer Lösung des Thiokarbinols nicht etwa dessen Silbersalz, sondern in der Kälte sofort einen Niederschlag von Schwefelsilber, sodaß nach dem Abfiltrieren ein schwefelfreies, Triphenylkarbinol enthaltendes Filtrat entsteht. Diese Spaltung verläuft quantitativ. Ich habe sie bis jetzt verfolgt beim Thioazetat, beim Methylthioäther und beim Disulfid, wo sie zum thioessigsauren Silber, zum Methylmerkaptan-Silber und zum Silberdisulfid[1] führte. Bei letzterem wurde wegen der Empfindlichkeit des Silberdisulfides nicht in alkoholischer Lösung gearbeitet, sondern Benzonitril als Lösungsmittel verwendet. Das Triphenylmethylschwefelchlorid gibt mit $AgNO_3$ bei starker Kühlung ein zuerst schwach gelb gefärbtes Silbersalz, das sehr bald orange, dann braun und schließlich schwarz wird. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder Ammoniak lassen die Umwandlung sehr schnell erfolgen. Daher führte ich diese Spaltungen auch mit Silberperchlorat durch, welches die Anwendung von Benzol und Nitrobenzol als Lösungsmittel gestattet. Es gelang dann leicht, das braungelbe Triphenylmethylperchlorat[2] im Filtrat von den einzelnen Silbersalzen durch Zusatz von Benzol zum Auskristallisieren zu bringen. Geranylphtalsaures Silber[3] und abietinsaures Silber[4] eignen sich nicht

[1] Hantzsch, Z. f. anorg. Ch. 19, 104.
[2] A 370, 193 [1909].
B. 42, 4856 [1909]; 43, 183 [1910].
[3] I. pr. [2] 56, 17 [1896].
[4] I. pr. [1] 86, 112 [1862].

so gut zur Spaltung, weil sie zur Entstehung von kolloiden Lösungen der Silbersalze in Benzol bezw. Aether Anlaß geben, die Kolloide lassen sich auf Zusatz von Spuren von konzentrierter Salpetersäure zur Ausflockung bringen.

Unter den mit $AgNO_3$ in Alkohol erhaltenen Silbersalzen gibt es solche, welche gegen Spuren von Feuchtigkeit und Ammoniak sehr empfindlich sind, während andere sich sogar in Wasser oder Ammoniak auflösen. Zu den unbeständigen Salzen gehören außer den schon erwähnten, die mit $(C_6H_5)_3C \cdot SN \cdot NO \cdot CH_3$ und mit $(C_6H_5)_3C \cdot SN : CHC_6H_5$ erhaltenen Silbersalze. Dagegen ist das aus dem Acetylderivat des Triphenylmethyl-monomethyl-sulfamids gewonnene Silbersalz wasserlöslich. Die Einzelheiten gehen aus der im experimentellen Teile angegebenen Uebersicht hervor.

Zwei Tatsachen sind es also, welche die Sonderstellung der Triphenylmethanderivate bedingen: einmal die geringe Haftfestigkeit des Triphenylmethylrestes und dann die große Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls. Beide stehen in enger Beziehung zu einander. Ueber die Ursachen ist schon viel diskutiert worden, aber zu einer einheitlichen Erklärung hat man noch nicht gelangen können. Die früher stark verbreitete Anschauung, daß die Reaktionsfähigkeit ganz allgemein auf den positiven und negativen Charakter der Radikale zurückzuführen sei, ist von Vorländer energisch zurückgewiesen worden und findet heute nur noch wenig Anhänger.[1] Nach demselben Forscher ist die reaktionserleichternde und auflockernde Wirkung, wie schon ausgeführt wurde, auf die Stellung der ungesättigten Gruppen zurückzuführen. Das Maximum liegt in der 3.4 Stellung. In Uebereinstimmung mit dieser Regel muß die Bruchstelle beim Triphenylthiokarbinol und seinen Derivaten eben bei dem Karbinolkohlenstoffatom liegen. Das Cl im $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$ ist dann fester gebunden, weil es sich in 4.5 Stellung befindet. Eine andere Erklärung

[1] Flürscheim, B. 39, 2015 [1906].

wird von Werner[1] vertreten. Er ist der Ansicht, daß die Affinität des zentralen C- Atoms durch die 3 Phenylgruppen so sehr beansprucht wird, daß für die vierte Valenz nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht, daher die leichte Spaltbarkeit. „Die Lockerung der Bindung an einem Ort muß nun notwendigerweise an einer anderen Stelle des Moleküls zur Verstärkung der Bindung führen, indem das mit dem Triphenylmethylrest locker verbundene Kohlenstoffatom überschüssige Affinitätsbeträge besitzt, die zur Verstärkung der Bindung der an dieses C-Atom direkt gebundenen Atome dienen", daher die feste Bindung des Cl beim $(C_6H_5)_3C\ldots.COCl$ usw. und auch beim $(C_6H_5)_3C\ldots..SCl$, des NO beim $(C_6H_5)_3C\ldots..SNO$ usw.

Eine andere viel erörterte aber noch nicht entschiedene Frage ist die nach dem Zusammenhang der Farbe der einfachen Triphenylmethanderivate mit ihrer Konstitution. Sie ist nicht der Gegenstand meiner Untersuchung gewesen; ich möchte sie aber denoch nicht unerwähnt lassen, da einige der von mir dargestellten Körper Farbe aufweisen, nämlich, außer den gelben Diazoverbindungen und dem Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, das leuchtend grün gefärbte $(C_6H_5)_3C\cdot SNO$ und das gelbe $(C_6H_5)_3C\cdot SCl$. Die Annahme, daß alle farbigen Salze des Triphenylkarbinols chinoïd aufgefaßt werden müssen, wurde von verschiedenen Forschern[2] experimentell durch schwerwiegende Gründe als unhaltbar nachgewiesen. Gomberg[3] von Baeyer[4] und Hantzsch[5] brachten die Körperfarbe mit der Jonisation in ursächlichen Zusammenhang. Die farblosen Triphenylmethylalogemide sind nach von Baeyer keine Salze, sondern esterartige Verbindungen und daher farblos; Derivate

---

[1] Ber. 39, 1282 [1906].

[2] Z. B. v. Baeyer und Villiger, B. 35, 1190 [1902]
B. 35, 3031 [1902]; B. 40, 3084 [1907].

[3] B. 35, 2397 [1902].

[4] B. 38, 569 [1905].

[5] B. 39, 2478 [1905]
43, 336 [1910].

mit starken Sauerstoffsäuren dagegen Salze und somit gefärbt. Die ersteren erhalten aber salzartigen Charakter, wenn sie mit gewissen Metallhalogeniden zusammentreten und zeigen nun Färbung. Ein Beispiel hierfür ist das von Norris und Sanders[1] entdeckte bernsteingelbe $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot AlCl_3$. Diesen Doppelsalzen stehen die Anlagerungsverbindungen des Schwefeldioxyds[2] nahe, deren salzartige Natur sehr ausgeprägt ist, wie aus der überraschend hohen Leitfähigkeit hervorgeht. Alle diese Körper haben das Gemeinsame, daß ihre Farbe nicht von einer chinoïden chromophoren Gruppe herrührt. von Baeyer und Villiger nennen diese Eigenschaft durch bloße Salzbildung ohne chinoïde Umlagerung Farbe anzunehmen: Halochromie[3]. Es wird jedoch zugegeben, daß unter Umständen eine chinoïde Umlagerung eintreten kann[4]; aber sie ist nur als eine Folgeerscheinung der Schwächung der Karbinolvalenz, nicht aber, wie man früher annahm als direkte Ursache der Färbung aufzufassen.

[1] Am. chem. I 25, 55 [1901].
[2] A. 372, 9 [1910].
[3] B. 35, 1190 [1902].
[4] B. 38, 586 [1905]; 42, 408 [1909].

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung des Thiokarbinols.

a) Mit Hilfe von Triphenylchlormethan.

1. 9 gr $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ wurden 4 Stunden lang mit einer von H_2S gesättigten Lösung von $1^1/_2$ gr NaOH in Weingeist in der Kälte geschüttelt, hierauf wurde mit Wasser stark verdünnt, ausgeäthert und das erhaltene Produkt aus Benzol umkristallisiert. Das Ergebnis war Triphenylkarbinol (Sm. P. 159°), das mit einer öligen schwefelhaltigen Substanz durchsetzt war, die zwar nach längerer Zeit erstarrte, aber sich nicht umkristallisieren ließ.

2. Derselbe Versuch wurde bei Siedehitze wiederholt. Die Einwirkung dauerte nur kurze Zeit, aber das Ergebnis war dasselbe.

3. An Stelle der Lösung von Natriumhydroxyd in Weingeist wurde eine gesättigte Lösung von Na in absoluten Alkohol angewandt. Siedehitze. Ergebnis:

Triphenylmethyläthyläther (Sm. P. 83°)

4. Zusammenschmelzen von entwässertem Schwefelkalium und Triphenylchlormethan bei 120°—130° im Oelbade und Auskochen mit Benzol. Die erhaltenen Kristalle waren frei von Schwefel.

5. Es wurde ein Strom von getrocknetem H_2S durch geschmolzenes $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ geleitet. Nachdem die eintretende HCl-Entwicklung vorüber war, wurde aus Benzol umkristallisiert Das Produkt bestand aus einer Mischung von Triphenyl-

methan mit Schwefel. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß beim höheren Erhitzen dieser Mischung im Schmelzröhrchen eine Grünfärbung der Masse eintrat. Auch bei der Destillation ging das Produkt bei 245° als ein dunkelgrünes Oel über, das kristallinisch erstarrte. Die Kristalle wurden allmählich wieder farblos. [Eine Mischung von S und $(C_6H_5)_3CH$ zeigte beim Destillieren dieselbe Erscheinung].

6. 2 gr $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ und 1,4 gr Schwefel wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 3,4 gr Na_2S am Rückflußkühler gekocht bis die Beilsteinprobe in der Flüssigkeit kein Cl mehr anzeigte, was nach 7 Stunden der Fall war. Ergebnis:

Kein einheitliches Produkt.

b) Mit Hilfe von $(C_6H_5)_3CSCN$.

7. Triphenylmethylrhodanid wurde mit alkoholischem K_2S gekocht.

8. 2 gr $(C_6H_5)_3CSCN$ in Alkohol gelöst und mit 2 gr Zink und berechneter Menge Salzsäure versetzt. In der Hitze trat starke H_2S Entwicklung ein. Ergebnis:

Triphenylmethan.

9. Derselbe Versuch mit weniger HCl, bei geringerer Temperatur. Es fand keine Reaktion statt.

10. Dasselbe Ergebnis wie bei 8, wenn $(C_6H_5)_3CSCN$ in Eisessig und Zinkstaub zur Einwirkung kamen.

11. Reduktion nach Wohl. 2,5 gr Triphenylmethylrhodanid, 2,5 gr Zinkstaub, 1 gr NH_4Cl, 50 ccm Benzol und 80 ccm Wasser wurden 4 Stunden geschüttelt. Es war keine Reaktion eingetreten.

II. Darstellung des Thiokarbinols.

Nach zahlreichen andern Versuchen führte schließlich folgendes Verfahren zum Ziel. Man sättigt eine Lösung von 7,5 gr. Natrium in 150 ccm absoluten Alkohol mit trocknem Schwefelwasserstoff-Gas unter Druck bei Eiskühlung und trägt in diese Lösung von Hydronatriumsulfid 90 gr. trocknes zu Staub zerriebenes Triphenylchlormethan ein. Die kalte, in

einem geräumigen Kolben mit Kühler befindliche Mischung wird nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter weiterem Durchleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoffstromes und unter Umschütteln in ein Bad mit kochendem Wasser getaucht, so daß die jetzt beginnende, sehr lebhafte Reaktion binnen 2—3 Minuten beendet ist. Der Kolbeninhalt besteht dann aus einer am Boden liegenden, bräunlichen, öligen Masse von Triphenylthiokarbinol, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt, und einer darüber schwimmenden Aufschlämmung von Chlornatrium in Alkohol. Nach Zusatz von Wasser wird das rohe von bräunlichem Oel durchtränkte Thiokarbinol abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis dieses klar abläuft, und zuletzt mit wenig Petroläther möglichst von öligen und harzigen Nebenprodukten befreit. Man gewinnt so nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator im günstigsten Falle 81 gr. rohes, wenig gefärbtes Thiokarbinol.

Bisweilen kam es vor, daß auch dieses Verfahren versagte. Dies konnte sofort daran erkannt werden, daß der Alkohol zwar ins Sieden kam, aber die außerordentlich heftige Reaktion ausblieb. Das Endprodukt blieb dann ölig und bestand zum Teil aus Triphenylkarbinol. Aus weiteren Versuchen scheint hervorzugehen, daß dieses Oel seine Bildung der Einwirkung von Thiokarbinol auf Triphenylchlormethan verdankt. Es entsteht dabei Salzsäure, die das gebildete Thiokarbinol zerstört. Dies läßt sich verhindern, wenn eine größere Menge NaSH zur Anwendung kommt. Bisher erhielt ich stets gute Resultate, wenn ich statt 5 gr Natrium 15 gr auf je 60 gr Triphenylchlormethan, also die dreifache Menge der theoretischen, benutzte. Das Triphenylchlormethan wurde noch Gomberg[1] aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt.

III. Darstellung des Triphenylchlormethans.

1 Teil über Chlorcalcium gut getrockneter Tetrachlorkohlenstoff und 3,5 Teile Benzol (über Natrium getrocknet)

[1] B. 33, 3144 [1900].

wurden in einem mit langem Rückflußkühler versehenem Rundkolben allmählich mit 1,25 Teilen Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem das Chlorid eingetragen ist, wird die Mischung noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und in dünnen Strahl unter Umrühren auf eine große Menge zerstoßenen Eises ausgegossen, wobei die das Eis enthaltene Schale durch Kältemischung gekühlt wird. Um das Reaktionsprodukt in Lösung zu erhalten wird etwas Benzol zugegeben. Nachdem alle Aluminiumchloriddoppelverbindung zersetzt ist, trennt man das Wasser ab, was nach möglichst kurzer Zeit zu geschehen hat, damit eine Ueberführung von Triphenylchlormethan in das Karbinol vermieden wird. Die Benzolschicht wird dann zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salzsäure durchgeschüttelt, abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Das überschüssige Benzol wird im Salzsäurestrom abdestilliert und die noch heiße Flüssigkeit in eine Schale gegossen. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Die Mutterlauge liefert nach dem Einengen noch weitere Mengen von Substanz. Nach Gomberg ist die Ausbeute auch dann noch quantitativ, wenn nur 0,63 Teile Aluminiumchlorid benutzt werden.

Durch eine Bestimmung des Cl-Gehaltes auf titrimetischen Wege kann man sich schnell von der Reinheit des Produktes überzeugen. Man kocht zu diesem Zwecke eine abgewogene Menge mit wenig Alkohol und Natriumhydroxyd und bestimmt das NaCl mit Silbernitrat und Rhodanammonium.

IV. Eigenschaften des Thiokarbinols.

Das getrocknete rohe Thiokarbinol wird in kochendem Benzol gelöst, nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt und durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht, dann nochmals umkristallisiert durch Auflösen in wenig Chloroform und Zusatz von heißem Alkohol; bei langsamen Abkühlen, auch aus absolut alkoholischer Lösung, zentimeterlange, weiße, prismatische Kristalle; Sm. P. 107°. Es ist leicht löslich in

Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether, Eisessig, Alkohol und Petroläther. Beim Erhitzen über freiem Feuer zersetzt sich das Thiokarbinol; ein Teil destilliert, ein anderer Teil färbt sich gelb und grün unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Bei den Schwefelbestimmungen durch dreitägiges Erhitzen im Rohr mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) bis über 300° bildet sich in geringer Menge ein schwefelfreies, schwer oxydables, in Wasser kaum lösliches Oel.

0,2243 gr Substanz gaben 0,6773 gr CO_2 und 0,1142 gr H_2O.
0,2156 gr Substanz gaben 0,6506 gr CO_2 und 0,1137 gr H_2O.
0,2742 gr Substanz gaben 0,2274 gr $BaSO_4$.
0,2873 gr Substanz gaben 0,2400 gr $BaSO_4$.
0,3149 gr Substanz gaben 0,2636 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SH$	Gefunden			Berechnet
C	82,4	82,3		82,6
H	5,7	5,9		5,8
S	11,3	11,4	11,5	11,6.

Sehr leicht vollzieht sich die Umwandlung des Thiokarbinols in das gewöhnliche Karbinol beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Ueberchlorsäurelösung; die Mischung färbt sich sofort gelb bis orange, schäumt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf und trübt sich bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure durch abgeschiedenen Schwefel. Man vollendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen der Mischung im Wasserbade und fällt das Triphenylkarbinol mit Wasser aus. Beim Auflösen des Niederschlags in Alkohol bleibt Schwefel zurück. Der Schmelzpunkt des Karbinols ist nach dem Umkristallisieren aus Benzol 160°. Identifizierung durch Mischprobe und durch Ueberführung in Triphenylmethyläthyläther (Sm. P. 83°) beim Kochen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure[1].

Beim Kochen der Lösung in Eisessig wird das Thio-

[1] Mamontoff, C 1897, II. 408.

karbinol so langsam zerlegt, daß man es größtenteils unzersetzt aus Eisessig umkristallisieren kann Sm. P. 107°.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die kochende Benzollösung wird das Thiokarbinol allmählich in Triphenylchlormethan und Schwefelwasserstoff gespalten.

Zur Ueberführung in Triphenylmethan wurde Natrium in die absolut-alkoholische, warme Lösung des Thiokarbinols eingetragen; Abscheidung des Kohlenwasserstoffes mit Wasser, Ausschütteln mit Aether; Sm. P. 93°; Mischprobe. Die alkalische Lösung enthielt Schwefelnatrium.

Beim Einleiten von trocknem Chlorgas in kalte Lösungen des Thiokarbinols in Benzol, Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff bildet sich Triphenylchlormethan, welches beim Abdunsten des Lösungsmittels kristallinisch zurückbleibt; umkristallisiert aus trocknem Aether; farblos, schwefelfrei; entwickelt mit konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff; Sm. P. 110°—112°; identifiziert durch Ueberführung in Triphenylkarbinol und in dessen Aethyläther.

V. Darstellung von Salzen des Thiokarbinols.

Die sauren Eigenschaften der neuen Verbindung erkennt man daran; daß eine Emulsion, die man durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält, sich bei Zusatz von verdünnter überschüssiger Natronlauge fast völlig klärt. Die alkalische Lösung trübt sich an der Luft und bei Zusatz von Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd. Die Fällung mit Bromwasser war halogenfrei und enthielt Triphenylkarbinol. Das Natriumsalz in fester Form wurde erhalten beim Schütteln einer kalt-gesättigten Lösung des Thiokarbinols in Aether mit kalter, höchst konzentrierter Natronlauge Die wässrige alkalische Lösung des Salzes ist in der Kälte ziemlich beständig bei Abschluß von der Luft; Kohlensäure und andere Säuren fällen das Thiokarbinol unverändert aus. Mit alkalischer Bleioxydlösung entsteht aus alkalischer Thiokarbinol-Lösung ein voluminöses Bleisalz, welches sich beim Erwärmen mit der Alkalilauge nicht schwärzt. Beim Kochen der Lösung von

0,1 gr Thiokarbinol in 20 ccm 10 %iger Natronlauge kann man nach einigen Minuten Schwefelnatrium nachweisen. Eine absolut-alkoholische Quecksilbercyanid-Lösung gibt mit einem Ueberschuß alkoholischer Thiokarbinol-Lösung nach einigen Augenblicken ein weißes, kristallinisches Quecksilbersalz des Thiokarbinols (kleine Nadeln); bringt man umgekehrt wenig Thiokarbinol zu einem Ueberschuß des Quecksilbercyanids, so entsteht zunächst eine gelbliche Trübung und nach einigen Stunden schwarzes Schwefelquecksilber. Im ersten Falle hat man es mit einem Hg-Salz des Thiokarbinols zu tun, das beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak keine Farbänderung zeigt und auch von H_2S nicht zersetzt wird. Uebergießt man es mit konzentrierter Schwefelsäure so entweicht Schwefelwasserstoff. Im zweiten Falle ist eine Spaltung des Thiokarbinols eingetreten. Spaltung tritt auch ein, wenn man statt Quecksilbercyanid Quecksilberchlorid anwendet. Auch hier sind 2 Fälle zu unterscheiden. Gießt man wenig $HgCl_2$-Lösung in einen Ueberschuß von Thiokarbinol, so entsteht sofort ein intensiv gelber Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt und seine Farbe nicht verändert. Erst durch Ammoniak oder Schwefelwasserstoff wird er geschwärzt. Gießt man aber das Thiokarbinol in einen Ueberschuß von $HgCl_2$-Lösung, so entsteht zuerst auch eine gelbe Fällung, die aber in wenigen Augenblicken weiß wird; Ammoniak oder Schwefelwasserstoff färben ihn ebenfalls schwarz. Mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Lösung wird also das Thiokarbinol leichter gespalten als mit Quecksilbercyanid unter Bildung gelber oder weißer Komplexsalze. Eine alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt mit der Lösung des Thiokarbinols nicht etwa dessen Silbersalz, sondern in der Kälte sofort einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber. Das Silbersalz, welches weiß gefärbt ist, wird erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Thiokarbinollösung zunächst Ammoniak und dann Silbernitrat-Lösung gibt.

VI. Darstellung von Estern des Thiokarbinols.

Triphenylmethyl-thioacetat.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird merkwürdigerweise der Schwefelwasserstoff leichter abgespalten als beim Kochen mit Eisessig. Das Anhydrid ist daher zur Darstellung des Thioacetates nicht geeignet. Zu seiner Gewinnung bringt man Acetylchlorid (2 gr) tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Thiokarbinol (6 gr) in trocknem Pyridin (30 gr). Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die rötliche, durch salzsaures Pyridin getrübte Lösung in eiskalte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das dabei sich abscheidende ölige Thioacetat erstarrt nach einigen Stunden. Aus wenig warmen Xylol kristallisiert es in nadelförmigen Kristallen, aus heißem Alkohol in langen Nadeln. Sm. P. 139°—140°.[1] Ausbeute: 5,2 gr Thioacetat. Es ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Xylol; wesentlich schwerer löslich in Alkohol; wenig löslich in Petroläther.

0,2150 gr Substanz gaben 0,6234 gr CO_2 und 0,1152 gr H_2O.
0,2926 gr Substanz gaben 0,2126 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SOC \cdot CH_3$	Gefunden	Berechnet
C	79,1	79,3
H	6,0	5,7
S	10,0	10,1.

Thriphenylmethyl-thiobenzoat.

Aus 2 gr Benzoylchlorid und 3,5 gr Thiokarbinol in 18 gr Pyridin dargestellt, scheidet es sich beim Eingießen der Reaktionsmischung in verdünnte Schwefelsäure kristallinisch ab; Nadeln aus Alkohol; Sm. P. 185°. Ausbeute: 4,2 gr.
0,2172 gr Substanz gaben 0,6510 gr CO_2 und 0,1060 gr H_2O.
0,2607 gr Substanz gaben 0,1617 gr $BaSO_4$. 0,2953 gr Substanz gaben 0,1765 gr $BaSO_4$.

---

[1] Nach E. v. Meyer und Fischer: 138°.
Nach Wheeler: 138°—140°.

$(C_6H_5)_3C \cdot SOC \cdot C_6H_5$	Gefunden	Berechnet
C	81,7	82,1
H	5,5	5,3
S	8,5 8,2	8,4

Die Benzoylverbindung ist im allgemeinen schwerer löslich als die Acetylverbindung.

VII. Darstellung von Aethern des Thiokarbinols.

Beim Schütteln einer Lösung von 5 gr Thiokarbinol und 9 gr Natriumhydroxyd in 170 ccm Methylalkohol mit 2,6 gr Dimethylsulfat scheidet sich der Methylthioäther aus; abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Sm. P. 105°—106°.

In besserer Ausbeute erhält man die Verbindung bei $^3/_4$ stündigem Kochen äquimolekularer Mengen von Thiokarbinol (1 gr), Kaliumhydroxyde (0,2 gr) und Jodmethyl (0,5 gr) in methylalkoholischer Lösung (35 ccm). Beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung scheiden sich die Kristalle des Thioäthers ab. Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton; schwerer löslich in Alkohol; unlöslich in Natronlauge und sehr beständig gegen kochende, verdünnte Alkalilauge.

Die Schwefel-Bestimmungen machten Schwierigkeiten da beim Schmelzen mit Aetznatron etwas Merkaptan entweicht, und da konzentrierte Salpetersäure im Rohr bei 330° keine vollständige Verbrennung herbeiführt. Am besten bewährt sich ein Verfahren, welches Gabriel[1] in einem ähnlichen Falle benutzt hatte.

0,1565 gr Substanz gaben 0,4731 gr CO_2 und 0,0919 gr H_2O.
0,1612 gr Substanz gaben 0,4874 gr CO_2 und 0,0929 gr H_2O.
0,2526 gr Substanz gaben 0,1966 gr $BaSO_4$.
0,2651 gr Substanz gaben 0,2129 gr $BaSO_4$.
0,2442 gr Substanz gaben 0,1995 gr $BaSO_4$.

[1] B 22, 1 1154.

$(C_6H_5)_3C \cdot SCH_3$	Gefunden		Berechnet
C	82,4	82,5	82,7
H	6,6	6,5	6,3
S	10,7	11,0 11,2	11,0.

Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol-Lösung.

1. Gefrierpunkt des reinen Benzols, 13,1007 gr, bei 4,640°; dazu 0,3451 gr Thioäther. Eintretende Gefrierpunktserniedrigung bis auf: 4,120; 4,120; 4,121. Dazu noch 8,7393 gr Benzol. Gefrierpunkt jetzt bei: 4,340; 4,345; 4,345.
Molekulargewicht: Gefunden 319,8; 277,7 Berechnet 290,2.

2. Gefrierpunkt des reinen Benzols, 8,6912 gr, bei 4,625°. Dazu 0,3456 gr Thioäther.
Gefrierpunkt jetzt bei 3,885.
Molekulargewicht: Gefunden 274,0 Berechnet 290,2.

Der Methylthioäther färbt sich beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure rot-orange unter Entwicklung von Methylmerkaptan. Beim Kochen mit Eisessig entweicht allmählich gleichfalls Methylmerkaptan. Dieses wurde in vorgelegter Quecksilbercyanid-Lösung gesammelt (Freiwerden von Cyanwasserstoff; der weiße Niederschlag von Methylmerkaptanquecksilber liefert mit kalter verdünnter Salzsäure freies Merkaptan. Das Quecksilbermerkaptan fängt etwa bei 155° an sich zu zersetzen und hat keinen scharfen Schmelzpunkt.[1]

VIII. Verhalten des Thiokarbinols gegen Oxydationsmittel. Triphenylmethyldisulfid.

1. Versuche die Oxydation des Thiokarbinols in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd oder Hypochlorit zu bewirken, schlugen fehl. Dasselbe geschah in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Natriumsuperoxyd.

In saurer Lösung zu oxydieren verbot sich von selbst, da das Thiokarbinol hierin gespalten wird.

[1] Obermeyer, B 20, 2920 [1887]; Klason, B. 20, 3410 [1887]

Die ersten, wenn auch nur geringen Erfolge erzielte ich mit Ferricyankalium. Die Oxydation sollte nach der Gleichung verlaufen:

$$2K_3Fe(CN)_6+6KOH+2(C_6H_5)_3C\cdot SH=$$
$$2K_4Fe(CN)_6+4KOH+2H_2O+[(C_6H_5)_3CS]_2.$$

Zu einer auf 50° erwärmten Lösung von 4 gr Kaliumhydroxyd und 7,5 gr Ferricyankalium wurde unter Umschütteln eine Lösung von 6 gr Thiokarbinol in Alkohol gegeben. Sofort entstand ein gelblicher Brei. Nach 18stündigem Stehen wurde er in Wasser gegossen und mit soviel Aether versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die ätherische Lösung wurde bis zum Verschwinden der Berlinerblau-Reaktion mit Wasser, dann mit NaOH und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen. Durch Eintauchen der ätherischen Lösung in heißes Wasser wurde soviel Aether abgedunstet bis sich die ersten Kristalle entwickeln. Dann wurde sie sich selbst überlassen. Nach längerem Stehen schieden sich in der ätherischen Lösung mäßige Mengen von kristallinischer Substanz ab. Die Ausbeute betrug 0,6 gr oder 10% an Rohprodukt. Der unscharfe Schmelzpunkt deutete darauf hin, daß kein reines Produkt vorlag. Aber alle Versuche es durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen gänzlich fehl oder verringerten die Ausbeute doch ganz bedeutend. Meist entstand dabei ein harziges Produkt. Das Rohprodukt fing bei 120° an sich allmählich zu bräunen und schmolz bei ungefähr 152° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen [beispielsweise wurde die Menge des Ferricyankaliums gesteigert bis auf die 4fache Menge der theoretischen, oder bei andern Temperaturen gearbeitet], konnte kein besseres Resultat erhalten werden. Dennoch wurden die Versuche fortgesetzt, da das Disulfid das Ausgangsprodukt bilden sollte für das unbekannte Triphenylmethylschwefelchlorid.

Triphenylmethyldisulfid.

Recht glatt verläuft die Umsetzung des Thiokarbinols in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Sulfurylchlorid. Man löst

4 gr Thiokarbinol (2 Mol) in 200 ccm heißen Alkohol, vermischt die Lösung nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 1,2 gr Natriumhydroxyd (4 Mol) in 25 ccm Alkohol und läßt zu der mit Eis gekühlten Mischung 1 gr Sulfurylchlorid (1 Mol) unter Umschütteln zutropfen. Ohne Zusatz des Alkalis reagiert das Sulfurylchlorid sehr lebhaft nur mit dem Alkohol, und nach Zusatz von Wasser und nach dem Abdunsten des Alkohols bleibt unverändertes Thiokarbinol zurück. In Gegenwart des Aetznatrons trübt sich die anfangs klare Lösung schon nach Zusatz der ersten Tropfen Sulfurylchlorid, erhält zuletzt das Aussehen einer dicken milchigen Suspension, und gibt beim Eingießen in Wasser, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und trocknem im Exsikkator ein weißes chlorfreies, in Aether schwer lösliches Pulver von Disulfid. Dieses unterscheidet sich von dem Thiokarbinol dadurch, daß es sich in Alkalilauge nicht auflöst und beim Uebergießen mit konzentrierter Ueberchlorsäure-Lösung nicht aufschäumt unter Schwefelwasserstoffentwicklung; beim Anwärmen mit der Säure tritt H_2S-Gas unter Abscheidung von Schwefel auf.

Das Disulfid wurde aus Benzol-Lösung mit Petroläther-Zusatz in Form kleiner weißer Kristalle erhalten. Sm. P. etwa 155° nach vorhergehender Zersetzung und Gelbfärbung bei etwa 140°; die Schmelze ist trübe und färbt sich bei weiterem Erhitzen im Röhrchen intensiv grün. Aus Toluol und Xylol kristallisiert das Disulfid in kleinen Nadeln. Es ist löslich in Chloroform und Benzol, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroläther.

0,1561 gr Substanz gaben 0,4741 gr CO_2 und 0,0754 gr H_2O.
0,1661 gr Substanz gaben 0,5037 gr CO_2 und 0,0830 gr H_2O.
0,2212 gr Substanz gaben 0,1925 gr $BaSO_4$.
0,2054 gr Substanz gaben 0,1585 gr $BaSO_4$.

$[(C_6H_5)_3CS]_2$	Gefunden		Berechnet
C	82,8	82,7	82,6
H	5,4	5,6	5,5
S	11,9	10,6	11,6

Bestimmung des Molekulargewichtes 21,9325 gr Benzol erstarrten bei 1,935°; 1,935°. Dazu 0,1984 gr Disulfid. Gefrierpunkt bei 1,850; 1,850; 1,850. Dazu 8,7730 gr Benzol. Gefrierpunkt jetzt bei 1,880; 1,880.

Molekulargewicht: Gefunden 5,43; 599. Berechnet 550.

Das Disulfid ist in mancher Hinsicht viel unbeständiger als das Thiokarbinol, wie aus Folgendem hervorgeht. Bei den ersten Versuchen sollte das gebildete Disulfid durch Ausäthern der Mischung entzogen werden. Da sich die Schichten nicht sonderlich gut trennten, blieb das Ganze über Nacht stehen. Am andern Morgen machte sich Geruch nach H_2S bemerkbar und aus der ätherischen Lösung waren Kristalle abgeschieden. Sie wurden aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Sm. P. 175°—178°, (Seidenglänzende Nadeln), und waren frei von Schwefel. Ein andermal wurde wegen der Schwerlöslichkeit des Disulfids in Aether Benzol zum Ausschütteln genommen. Die trockne Benzollösung sollte vom überschüssigen Benzol befreit werden. Beim Abdestillieren färbte sich die Lösung grün. Nach längerem Stehen verschwand die grüne Farbe wieder und war in braun übergegangen. Es wurde versucht die Braunfärbung durch Tierkohle zu beseitigen. Dabei stellte sich aber heraus, daß die Grünfärbung sogar bis zur Blaufärbung ging, die beim Stehen an der Luft wieder über grün in braun überging. Vielleicht beruht die Blaufärbung auf Bildung des leicht zersetzlichen Thiobenzophenons.

Beim längeren Aufbewahren des Disulfides über konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich rötlich. Zur Gewinnung des Triphenylmethylschwefelchlorids ist es unbrauchbar.

IX. Einwirkung von Chlor auf das Thiokarbinol.

Diese Versuche sollten zum $(C_6H_5)_3\,C\cdot SCl$ führen, analog den Versuchen von Zincke.

1. 0,5 gr Thiokarbinol wurden in 2,5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Eiskühlung trocknes Chlor hineingeleitet. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das Lösungsmittel im Vakuum ab-

gedunstet. Es blieben schöne Kristalle zurück (tafelförmig), die in trocknem Aether gelöst wurden. Im Vakuum wurde der Aether teilweise zum Verdampfen gebracht, wobei farblose Kristalle sich ausschieden, die keinen Schwefel mehr enthielten, mit konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelten und den Schmelzpunkt 110°—112° zeigten. Es war Triphenylchlormethan, das beim Kochen mit Alkohol in den Triphenylmethyl-äthyläther vom Sm. P. 84° und durch Wasser in Triphenylkarbinol übergeführt werden konnte.

2. Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß nur 2 Minuten Chlor eingeleitet wurde. Das Ergebnis war wieder Triphenylchlormethan und Chlorschwefel.

3. Versuch 2 wurde wiederholt unter Zusatz von entwässertem Calciumkarbonal, um die entstehende Salzsäure zu binden, die die Spaltung von vielleicht primär gebildetem Triphenylmethylschwefelchlorid in Triphenylchlormethan und Chlorschwefel verursacht. Ergebnis: dasselbe.

4. Versuch 3 wiederholt unter Kühlung mit Kältemischung.

5. An Stelle des Kalziumkarbonats wurde trocknes Bleioxyd verwandt.

6. Um die Entstehung von Salzsäure überhaupt zu verhindern wurden die Chlorierungen mit dem Disulfid ausgeführt. Ueberall die gleichen Ergebnisse.

7. Dieselben Versuche wurden mit der berechneten Menge Chlor ausgeführt. Auch hier kein Erfolg.

X. Darstellung des Triphenylmethylschwefelchlorids.

Zu einer durch Eis gekühlten Lösung von 20 gr Thiokarbinol in 225 ccm Aether (oder einer geringeren Menge mit Benzol gemischt, sodaß das Thiokarbinol beim Kühlen nicht auskristallisiert) gibt man langsam unter Schütteln 12 gr (= 7,2 ccm) Sulfurylchlorid. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach ungefähr zwei Minuten tritt die Abscheidung von $(C_6H_5)_3$ C·SCl in Form gelber, kleiner Nadeln ein. Man erhält so unmittelbar 13 gr reines Triphenylmethylschwefelchlorid. Den

Rest erhält man aus der ätherischen Lösung, die man zunächst mit Sodalösung solange wäscht bis sämtliche Salzsäure und Schweflige Säure entfernt sind. Dann reinigt man die Lösung durch Schütteln mit Wasser und entfernt schließlich den Aether durch Abdunsten. Das zuerst erhaltene Produkt wird ebenfalls durch Waschen mit Sodalösung und Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Nach dem Trocknen wird das Schwefelchlorid in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Man erhält das Triphenylmethylschwefelchlorid in Form schöner gelber Prismen; Sm. P. 137°. Gesamtausbeute: 22,5 gr.

0,2077 gr Substanz gaben 0,5563 gr CO_2 und 0,0951 gr H_2O.
0,1954 gr Substanz gaben 0,5255 gr CO_2 und 0,0859 gr H_2O.
0,2942 gr Substanz gaben 0,1079 gr AgCl und 0,1753 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3$ C·SCl	Gefunden		Berechnet
C	73,04	73,35	73,38
H	5,12	4,92	4,88
S	10,27		10,32
Cl	11,39		11,41.

Schwefel- und Chlorbestimmung wurden nach Carius ausgeführt.

Das Triphenylmethylschwefelchlorid ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig schwer in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sich schon in der Kälte HCl, beim Erwärmen entweicht hierauf auch H_2S Auffallend ist, den Zincke'schen Schwefelchloriden gegenüber, seine große Beständigkeit. Wasser scheint kaum darauf einzuwirken. Aus Alkohol und aus Eisessig kann man es unverändert umkristallisieren. Wässrige Natronlauge wirkt beim Erhitzen zersetzend. Die Substanz löst sich dabei nicht auf, aber in der Natronlauge ist mit Silbernitrat Chlor nachweisbar. Stärker zersetzend wirkt alkoholisches Kali oder Natron. 3 gr Triphenylmethylschwefelchlorid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, dazu kam eine alkoholische Lösung von 0,4 gr Natriumhydroxyd. Die ursprünglich gelbe Lösung wurde beim Zusatz der NaOH-Lösung für kurze Zeit schwach orange gefärbt. Beim Aufkochen blaßt die Farbe wieder zu hellgelb

ab. Gleichzeitig scheidet sich Kochsalz aus. Aus der alkoholischen Lösung läßt sich ein farbloser Körper gewinnen, der bei 185° schmilzt. (Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform + Alkohol). Er ist löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aether und in Benzol, noch schwerer in Alkohol. Er enthält keinen Schwefel und kein Cl mehr, kristallisiert aus Chloroform + Alkohol in rhomboëdrischen dünnen Tafeln, aus CS_2 in sechseckigen Tafeln und ist vielleicht identisch mit Triphenylmethylperoxyd.

Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Chlor und gegen Salpetersäure.

1. Triphenylmethylschwefelchlorid wurde in Eisessig aufgeschlämmt und zwei Minuten hindurch bei Eiskühlung einem Chlorstrom ausgesetzt. Die Substanz ist dabei nicht weiter in Lösung gegangen, aber die Kristalle sehen nicht mehr gelb sondern blendend weiß aus. Sie enthalten keinen Schwefel mehr und sind Triphenylchlormethan, wie die Ueberführung in den Aethyläther und in Triphenylkarbinol bewies.

2. $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$ in Eisessig wurde in der Wärme mit conc. Salpetersäure versetzt. Es entwickelten sich Stickoxyde. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es war sehr reines Triphenylkarbinol vom Sm. P. 159,5° entstanden. Ein Nebenprodukt war nicht vorhanden.

3. Denselben Versuch in der Kälte. Keine merkliche Entwicklung von roten Dämpfen; aber das Ergebnis war genau das gleiche.

4. Statt Salpetersäure wurde Wasserstoffsuperoxyd verwertet. Es fand keine Einwirkung statt.

XI. Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Alkohole.

Da das Schwefelchlorid in Alkohol schwer löslich ist, wurde eine Aufschlämmung von 3 gr $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$ in 50 ccm Methylalkohol hergestellt und diese mit einer Lösung von 0,3 gr Natrium in 10 ccm desselben Lösungsmittels versetzt. Nach

kurzem Aufkochen auf dem Wasserbade ist alles in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit sieht nicht gelb sondern farblos aus. Beim Abkühlen kristallisiert das Triphenylmethyl-oxymethylsulfid in Nadeln aus und kann abfiltriert werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man den Rest, indem diese in Wasser gegossen und ausgeäthert wird. Man kristallisiert das Produkt am besten um, wenn man es in Chloroform löst und hierzu etwas Methylalkohol gibt. Es sind nadelförmige Kristalle. Sm. P. 123°—124°. Das Triphenylmethyl-oxymethylsulfid ist ein beständiger Körper, der in Alkalien unlöslich ist.

0,1908 gr Substanz gaben 0,5444 gr CO_2 und 0,0998 gr H_2O.
0,1687 gr Substanz gaben 0,1247 gr $BaSO_4$.
0,1990 gr Substanz gaben 0,1450 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SO \cdot CH_3$	Gefunden	Berechnet
C	77,80	78,35
H	5,85	5,92
S	10,15 10,01	10,23

XII. Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Phenole.

Die Einwirkung von Phenol auf Triphenylschwefelchlorid in Benzol- oder, um die Salzsäure unschädlich zu machen, in Pyridin-Lösung führt nicht zum Ziele; ebenso wenig das Zusammenschmelzen von beiden Substanzen. Zur Darstellung des Triphenylmethyl-oxyphenyl-sulfids werden 1 gr Phenol (1 Mol) und 0,25 gr Natrium (1 Mol) in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Lösung von 3 gr Triphenylmethylschwefelchlorid in Benzol vermischt. Diese Mischung wird 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei eine Ausscheidung von Kochsalz stattfindet. Die Mischung wird in Wasser gegossen und mit Benzol oder Aether ausgeschüttelt. Beim Abdunsten bleibt ein Oel zurück, das nach einigen Stunden mit wenig Alkohol verrieben wird und nun erstarrt.

Das Produkt läßt sich durch Umkristallisieren nur schwer reinigen, da es stets zuerst als Oel auftritt. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Petroläther. Um es in kristallisierter Form zu bekommen, wurde es in Aether gelöst, mit Petroläther versetzt und die Mischung mehrere Tage stehen gelassen. Noch besser löst man es in ganz wenig Benzol und setzt noch einige Tropfen Alkohol zu, so daß noch keine Trübung auftritt. Das Sulfid erscheint dann in großen prismatischen Kristallen, ist farblos und schmilzt scharf bei 91,5°. Es ist unlöslich in Natronlauge und gibt keine Acetylverbindung.

0,2486 gr Substanz gaben 0,7402 gr CO_2 und 0,1195 gr H_2O.
0,2244 gr Substanz gaben 0,1492 gr $BaSO_4$.
0,2270 gr Substanz gaben 0,1464 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SO \cdot C_6H_5$	Gefunden		Berechnet
C	81,17		81,49
H	5,38		5,48
S	9,13	8,86	8,71

XIII. Verhalten des Triphenylmethylschwefelchlorids gegen Ammoniak.

Man sättigt 50 ccm trocknen, durch Eis gekühlten Aether mit getrocknetem Ammoniakgas und gibt dazu recht langsam die ätherische Lösung von 5 gr Triphenylmethylschwefelchlorid ohne den NH_3-Strom zu unterbrechen. Zuerst trübt sich die klare Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak; dieser setzt sich aber sehr bald ab, und die vorher gelbe Lösung ist jetzt farblos. Nun wird das Einleiten von Ammoniak unterbrochen, mit Wasser gewaschen und der Aether durch Abdunsten entfernt. Beim Umkristallisieren löst man das Sulfamid in der Kälte in Benzol und fügt Petroläther zu. In gleicher Weise verfährt man ein zweites Mal mit Chloroform und Alkohol. Der neue Körper wird so vollkommen weiß in Stäbchenform erhalten und schmilzt bei 128°. Ein Nebenprodukt scheint bei der Reaktion nicht zu entstehen. Es ist wesentlich, die

ganze Operation ohne Erwärmung durchzuführen, da sonst ein unreines, gefärbtes Produkt entsteht. Löst man ein solches intensiv gelb gefärbtes Produkt unter Erwärmen in Chloroform, so findet ein Farbumschlag statt; das auskristallisierte Sulfamid zeigt eine orange Färbung. Eigentümlicherweise verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf das Schwefelchlorid in der Hitze nur sehr langsam. Die Lösung von 3 gr Triphenylmethylschwefelchlorid in 10 ccm Benzol wurden zum Sieden erhitzt und einem trocknen Ammoniakstrom ausgesetzt. Die Lösung behielt ihre gelbe Farbe Es kam zur Abscheidung von Salmiak, aber nach $^3/_4$ stündigem Einleiten war die Reaktion noch nicht beendet; denn die gewonnenen gelben Kristalle zeigten sich noch chlorhaltig, und es gelang durch mehrfaches Umkristallisieren, noch unverändertes Schwefelchlorid daraus zu gewinnen.

0,2001 gr Substanz gaben 0,5735 gr CO_2 und 0,1075 gr H_2O.
0,1590 gr Substanz gaben 0,4555 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O
0,2749 gr Substanz gaben 0,2178 gr $BaSO_4$.
0,2834 gr Substanz gaben 0,2221 gr $BaSO_4$.
0,2400 gr Substanz gaben 10,7 ccm N bei 18,6° und 757,4 mm Druck.
0,2504 gr Substanz gaben 10,3 ccm N bei 17,3° und 756,7 mm Druck.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH_2$	Gefunden		Berechnet
C	78,15	78,12	78,29
H	6,01	5,98	5,90
S	10,88	10,76	11,01
N	5,12	4,76	4,81

In verdünnten Säuren ist das Triphenylmethylsulfamid unlöslich.

XIV. Acetylchlorid und Sulfamid.

Mit Acetylchlorid kann ein Acetylderivat erhalten werden. 0,5—1 ccm Acetylchlorid wurden tropfenweise unter Umschütteln zu einer gekühlten Lösung von 1,5 gr Sulfamid in

7,5 gr trocknem Pyridin gesetzt. Am andern Tage wurde die jetzt dunkelrot gefärbte Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure gegossen, die mit Eisstückchen versetzt war. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig Alkohol wurde in der schon öfter erwähnten Weise aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Das erhaltene Acetylderivat bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

0,1812 gr Substanz gaben 0,4870 CO_2 und 0,1012 gr H_2O.
0,2264 gr Substanz gaben 7,2 ccm N bei 15,4° und 755,6 mm Druck.
0,2262 gr Substanz gaben 7,3 ccm N bei 16,0° und 756,0 mm Druck.
0,2268 gr Substanz gaben 0,1354 gr $BaSO_4$.
0,1779 gr Substanz gaben 0,1073 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3CSN(OC\cdot CH_3)_2$; $(C_6H_5)_3C\cdot SNH\cdot(OC\cdot CH_3)$

	Gefunden		Berechnet
C	73,55	75,63	73,28
H	5,65	5,75	6,24
N	3,74	4,20	3,68; 3,74
S	8,54	9,62	8,20; 8,26

XV. Benzaldehyd und Sulfamid.

Um das Triphenylmethylsulfamid mit Benzaldehyd zu kondensieren, wurde eine Lösung von 3 gr (1 Mol) $(C_6H_5)_3C\cdot SNH_2$ in 5 ccm Benzol, 1,06 gr (1 Mol) Benzaldehyd und 10 ccm Natriumalkoholatlösung zwei Tage stehen gelassen. Die Natriumalkoholatlösung war hergestellt durch Lösen von 7 gr Na in 106 gr Alkohol. Es kamen also 3 Mol Natriumalkoholat auf 1 Mol Sulfamid. Nach dem Ausäthern des in Wasser gegossenen Reaktionsgemisches wurde der Aether mit Natronlauge und Wasser gewaschen, abgedunstet, und der Rückstand aus Amylacetat umkristallisiert. Es bildet kleine gelbe Nadeln; Sm. P. 128°. Beim Abdunsten einer ätherischen oder benzolischen Lösung kommt der Körper meist als Oel heraus, das aber sofort erstarrt, wenn man es mit wenig Alkohol

verreibt. Auch aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol läßt es sich umkristallisieren, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade langsam etwas abdunsten läßt.

0,2527 gr Substanz gaben 0,7605 gr CO_2 und 0,1264 gr H_2O.
0,2280 gr Substanz gaben 7,5 ccm N bei 13,9° und 750,7 mm Druck.
0,2166 gr Substanz gaben 7,1 ccm N bei 13,6° und 760 mm Druck.
0,2266 gr Substanz gaben 0,1360 gr $BaSO_4$.
0,2278 gr Substanz gaben 0,1361 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN : HC \cdot C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	82,08	82,30
H	5,60	5,58
N	3,82; 3,85	3,81
S	8,23; 8,26	8,41

Mit Aceton entstand ein in Form von gelben, rechteckigen Tafeln kristallisierendes Kondensationsprodukt. Sm. P. 133° — 135°. (Aus Chloroform und Alkohol). Bei einer Wiederholung des Versuches hatte aber keine Reaktion stattgefunden. Da die hergestellte Menge zur Analyse nicht ausreichte, wurde der Körper nicht näher untersucht. Wie eine Spaltung mit alkoholischem Silbernitrat zeigte, enthielt er den Triphenylmethylrest und auch Schwefel.

XVI. Monomethylamin und Triphenylmethylschwefelchlorid.

Als primäres Amin kam Monomethylamin zur Anwendung und zwar wurde eine 7% Lösung des Amins in Alkohol benutzt. Zu 14 ccm dieser Lösung, die noch mit 30 ccm Aether verdünnt worden war, wurde langsam unter Umschütteln die ätherische Lösung von 1 gr Triphenylmethylschwefelchlorid zugefügt. Es schied sich salzsaures Methylamin aus, und die gelbe Lösung wurde farblos. Das Methylaminhydrochlorid wurde durch Wasser entfernt, hierauf der Aether

verdunstet und der Rückstand aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Das Sulfomethylamid kristallisiert in schönen Blättchen und schmilzt bei 119°—120°. Ein Nebenprodukt entsteht hierbei nicht. Das Methyl-triphenylsulfomethylamid entwickelte beim Uebergießen mit Schwefelsäure oder Ueberchlorsäure schon in der Kälte reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff.

0,1777 gr Substanz gaben 0,5092 gr CO_2 und 0,1011 gr H_2O.
0,2238 gr Substanz gaben 9,1 ccm N bei 15,3° und 748,9 mm Druck.
0,2186 gr Substanz gaben 8,7 ccm N bei 15,8° und 749 mm Druck.
0,2127 gr Substanz gaben 0,1509 gr $BaSO_4$.
0,2125 gr Substanz gaben 0,1608 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH(CH_3)$	Gefunden		Berechnet
C	78,14		78,63
H	6,36		6,27
S	4,68	4,57	4,59
N	9,8	10,39	10,52

XVII. Acetylchlorid und Methyl-triphenyl-sulfomethylamid.

Dieses Methylaminderivat konnte in gleicher Weise wie das Triphenylmethylsulfamid acetyliert werden. Es kamen dabei zur Anwendung: 0,7 gr $(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot CH_3$ in 2 ccm Pyridin und $^1/_3$ ccm Acetylchlorid. Dieses neue Acetylderivat bildet, aus Aceton umkristallisiert, kurze, prismatische farblose Nadeln und schmilzt bei 133°.

0,2268 gr Substanz gaben 0,6324 gr CO_2 und 0,1277 gr H_2O.
0,2259 gr Substanz gaben 7,7 ccm N bei 15,3° und 758,0 mm Druck.
0,2033 gr Substanz gaben 7,0 ccm N bei 15,5° und 758,2 mm Druck.
0,2223 gr Substanz gaben 0,1490 gr $BaSO_4$.
0,2248 gr Substanz gaben 0,1471 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN(CH_3)(OC \cdot CH_3)$	Gefunden		Berechnet
C	76,05		76,02
H	6,30		6,10
N	3,98	4,02	4,04
S	9,20	8,98	9,23

XVIII. Salpetrigsäuregas und Methyl-triphenyl-sulfomethylamid.

Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf das Methyl-triphenyl-methylsulfamid wird der am Stickstoff befindliche Wasserstoff durch die Gruppe NO ersetzt. Es wurde dabei so verfahren, daß in eine durch Kältemischung gekühlte ätherische Lösung des Sulfomethylamids das aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelte Gas solange eingeleitet wurde bis eben eine grünliche Färbung auftreten wollte. Nach dem Waschen mit Soda und Wasser hinterblieben beim Abdunsten des Aethers farblose, gut ausgebildete Kristalle, die aus Aether oder Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Nitrosoverbindung schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 102,5°. Beim Uebergießen mit Ueberchlorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure tritt eine stürmische Entwicklung von Gasen ein, die Bleipapier nicht bräunen. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft die Substanz. Die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen gibt sie nicht. Bisweilen kommt es vor, daß sie sich beim Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Gasentwicklung zersetzt; sie geht dabei in den bei 83° schmelzenden Methyläther des Triphenylkarbinols über.

0,2225 gr Substanz gaben 0,5843 gr CO_2 und 0,1120 gr H_2O.
0,2257 gr Substanz gaben 16,3 ccm N bei 14,8° und 759,1 mm Druck.
0,2262 gr Substanz gaben 16,2 ccm N bei 14,4° und 763,6 mm Druck.
0,2239 gr Substanz gaben 0,1477 gr $BaSO_4$.
0,2263 gr Substanz gaben 0,1568 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN(NO)(CH_3)$	Gefunden	Berechnet
C	71,60	71,81
H	5,63	5,43
N	8,45 8,45	8,4
S	9,08 9,62	9,59

Berechnet für $(C_6H_5)_3C \cdot SN(NO_2)CH_3$ C: 68,53 H: 5,18 N: 8,01 S: 9,16.

XIX. Dimethylamin und Triphenylmethylsulfochlorid.

Mit sekundären Aminen reagiert das Schwefelchlorid gleichfalls glatt. Das Thriphenylmethylsulfodimethylamid wurde in gleicher Weise dargestellt wie die Monomethylverbindung. Man erhält sie beim Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol in Form farbloser Blättchen, die bei 105°—108° schmelzen.

0,2278 gr Substanz gaben 0,6584 gr CO_2 und 0,1366 gr H_2O.
0,2271 gr Substanz gaben 8,7 ccm N bei 16,9° und 742,1 mm Druck.
0,2274 gr Substanz gaben 0,1624 gr $BaSO_4$.
0,2235 gr Substanz gaben 0,1622 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN(CH_3)_2$	Gefunden	Berechnet
C	78,83	78,94
H	6,71	6,63
N	4,34	4,4
S	9,81 9,97	10,04

XX. Verhalten des Triphenylschwefelchlorids gegen aromatische Amine.

Wie bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Schwefelchlorid zeigte sich auch bei den aromatischen Aminen, daß die Reaktion in der Hitze nicht gut verläuft. In der Wärme entsteht bei Verwendung der verschiedensten Verdünnungsmittel, aber auch bei Vermeidung eines solchen, stets ein braunes Oel, das nicht erstarrt. Diese Erfahrung machte ich besonders beim Anilin. Die ersten Erfolge erhielt ich beim

O-Toluidin nach folgendem Verfahren. 3 gr Schwefelchlorid wurden mit 3 gr O-Toluidin durchfeuchtet, wobei sich eine Wärmeentwicklung bemerkbar machte. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen ist die Masse ganz fest geworden. Man entzieht ihr das Reaktionsprodukt durch Auslaugen mit kaltem Benzol, filtriert vom salzsauren Toluidin ab, verdunstet die Benzollösung, wäscht den hierbei bleibenden Rückstand mit wenig Petroläther oder Alkohol und kristallisiert das Produkt aus Toluol um. Es entstehen nahezu farblose Blättchen vom Sm. P. 140°—141°. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Petroläther. Eine Acetylverbindung und ein Nitrosoderivat konnten nicht erhalten werden. Auch löst sich der Körper nicht in verdünnten Säuren.

0,1985 gr Substanz gaben 7,1 ccm N bei 15,2° und 756,8 mm Druck.
0,2189 gr Substanz gaben 6,9 ccm N bei 13,5° und 766,0 mm Druck.
0,2367 gr Substanz gaben 7,6 ccm N bei 12,6° und 766,9 mm Druck.
0,2252 gr Substanz gaben 0,1351 gr $BaSO_4$.
0,2236 gr Substanz gaben 0,1331 gr $BaSO_4$.
0,2197 gr Substanz gaben 0,1361 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3\,C\cdot SNH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$	Gefunden			Berechnet
N	4,17	3,75	3,84	3,67
S	8,24	8,18	8,51	8,41

Dieselbe Methode führte nun auch beim Anilin zum Ziele. Zur Anwendung kamen 3 gr Schwefelchlorid und 2,8 gr Anilin. Beim Abdunsten der Benzollösung hinterbleibt ein braunes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol erstarrt. Beim Umkristallisieren ist besonders darauf zu achten, daß man Erwärmung vermeidet, da das eigentlich farblose Präparat sich hierbei braun färbt und sich auch leichter als Oel abscheidet. Man löst es am besten in kaltem Chloroform und setzt hierzu Alkohol. Auf diese Weise erhält man weiße quadratische Tafeln. Sm. P. 102,5°. In seinen Eigenschaften gleicht das Anilid völlig dem Toluid.

0,2015 gr Substanz gaben 0,6025 gr CO_2 und 0,1073 gr H_2O.
0,2424 gr Substanz gaben 7,8 ccm N bei 13,3° und 766,0 mm Druck.
0,2312 gr Substanz gaben 0,1416 gr $BaSO_4$.
0,2258 gr Substanz gaben 0,1389 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3\,C\cdot SNH\cdot C_6H_5$	Gefunden		Berechnet
C	81,55		81,68
H	5,96		5,76
N	3,74	3,82	3,81
S	8,41	8,45	8,73

XXI. Verhalten des Triphenylschwefelchlorids gegen Triphenylthiokarbinol.

0,3 gr Schwefelchlorid und 0,3 gr Thiokarbinol wurden in je 1,5 ccm trocknem Pyridin gelöst und die Lösungen miteinander vermischt. Im Laufe von 24 Stunden war eine kristallinische Masse ausgeschieden. Das Ganze wurde in gekühlte verdünnte Schwefelsäure eingetragen, kräftig durchgeschüttelt, abdekantiert, dann dieselbe Operation mit Wasser, Alkohol und einer Mischung von Petroläther mit wenig Benzol wiederholt. Auf diese Weise entfernt man eine harzige Beimengung. Die farblosen Kristalle werden dann aus Benzol und Petroläther umkristallisiert und zeigen sich mit dem auf andre Weise dargestellten oben beschriebenen Triphenylmethyldisulfid identisch. Beide Präparate sind in Chloroform und Benzol löslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroläther. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 157° nachdem bei 140° eine Gelbfärbung aufgetreten ist. Wie auch früher beobachtet wurde, ist diese Schmelze trübe und wird erst bei 163° zu einer klaren braunen Flüssigkeit. Das Disulfid scheint nicht sehr beständig zu sein, denn es schmolz wenige Tage später ebenfalls bei 155°. Der Mischschmelzpunkt zweier frisch dargestellter Produkte gab keine Erniedrigung. Auch die Art des Auskristallisierens ist charakteristisch. Kühlt man die Benzollösung des Disulfides ab, so erscheinen gut ausgebildete Kristalle, die man mit bloßem Auge erkennen

kann. Sobald man aber die Gefäßwand nur ein wenig reibt, scheidet sich in kurzer Zeit alles Disulfid kleinkristallinisch ab.

XXII. Trichlormethylschwefelchlorid, Benzol- und Aluminiumchlorid.

Die Reaktion wurde studiert in der Erwartung zum Triphenylmethylschwefelchlorid zu gelangen. Ich erhielt aber Thiobenzophenon. Wegen der Empfindlichkeit dieses blauen Thioketons gegen den Luftsauerstoff wurden sämtliche Operationen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Es kamen zur Anwendung 25 gr Perchlormethylmerkaptan, 100 gr Benzol und 50 gr Aluminiumchlorid, die Temperatur wurde während des Zusatzes vom $AlCl_3$ unter 40° gehalten und die Reaktionsmasse bis zum folgenden Tage stehen gelassen, hierauf die Einwirkung durch Erwärmen auf 60° beendet. Das sehr vorsichtig in Eis gegossene Gemisch nahm einen deutlichen Thiophenolgeruch und tiefdunkelblaue Färbung an, die bei Luftzutritt in grün und schließlich in braun überging. Die darüberlagernde Kohlensäure verhinderte aber diese Umwandlung. Das gewaschene und getrocknete Produkt wurde unter vermindertem Druck destilliert. Innerhalb von 10° ging bei zirka 200° zunächst ein dunkelblaues Oel über, das über Nacht reichliche Kristallmengen abschied, die abfiltriert und mit sehr wenig Petroläther gewaschen und auf Ton gebracht wurden. Bei weiterem Erhitzen destillierte bei etwa 230° ein gelbes Produkt über, das in Benzollösung mit Tierkohle gereinigt werden konnte und dann farblose Kristalle (Sm. P. 221°) bildete. Da es frei von Schwefel war, wurde es nicht weiter untersucht. Es ist vielleicht identisch mit Tetraphenyläthylen. Der blaue Körper, 9 gr, wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit sofort analysiert und erwies sich als Thiobenzophenon.

$(C_6H_5)_2CS$	Gefunden	Berechnet
S	15,75; 15,77	16,16.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde es in

Benzophenon übergeführt. Sm. P. 49°. Der mit Hydroxylamin erhaltene Körper schmolz bei 141°. Nadeln aus Alkohol. (Benzophenonoxim angegeben: 139°.) Beim Erhitzen mit der 4 fachen Menge Kupferpulver auf 220—230°, eine halbe Stunde lang, entsteht Tetraphenyläthylen vom Sm. P. 221°. Kristallision aus Eisessig.

XXIII. Triphenylmethylschwefelchlorid, Benzol- und Aluminiumchlorid.

Bei der Einwirkung von $(C_6H_5)_3C \cdot SCl$, Benzol und Aluminiumchlorid trat Schwefelwasserstoff auf und die in Eis gegossene Lösung war blau, wurde an der Luft grün und bräunlich; außerdem machte sich Thiophenolgeruch bemerkbar. Die Hauptmenge des Triphenylmethylschwefelchlorids war der Reaktion dadurch entzogen worden, daß durch die entstehende Salzsäure Schwefelwasserstoff abgespalten worden war. Sie fand sich in der Benzollösung als Triphenylkarbinol wieder.

XXIV. Verhalten des Triphenylthiokarbinols gegen Diazoniumsalze.

1 gr Anilin wird in einer Mischung von 3 gr konzentrierter Salzsäure und 6 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung solange mit einer Lösung von 1 gr Natriumnitrit in 3 ccm Wasser versetzt, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung läßt man dann in eine gesättigte Lösung von 3 gr Thiokarbinol in Alkohol fließen und macht darauf die Mischung durch nicht zu viel Natronlauge deutlich alkalisch. Das Diazotriphenylthiokarbinol scheidet sich hierbei nach einiger Zeit ab und wird abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther bildet es gelbe Blättchen, die bei 108° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1778 gr Substanz gaben 0,5140 gr CO_2 und 0,0868 gr H_2O.
0,2279 gr Substanz gaben 14,5 ccm N bei 14,4° und 765,3 mm Druck.

0,2274 gr Substanz gaben 14,6 ccm N bei 15,9° und 367,2 mm Druck.
0,2190 gr Substanz gaben 0,1325 gr $BaSO_4$.
0,2125 gr Substanz gaben 0,1275 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN : NC_6H_5$	Gefunden	Berechnet
C	78,83	78,89
H	5,46	5,30
N	7,56; 7,60	7,38
S	8,31; 8,24	8,43.

Es ist ein in Benzol und Chloroform leicht löslicher Körper.

In derselben Weise wirkt das Thiokarbinol auf eine diazotierte Sulfanilsäurelösung ein unter Bildung eines gleichfalls gelb gefärbten Produktes.

XXV. Verhalten des Thiokarbinols gegen NO_2 oder N_2O_4.

Zu einer gesättigten, gutgekühlten Lösung des Thiokarbinols in Benzol, wurde sehr vorsichtig aus einer Pipette N_2O_4 tropfenweise unter Umschütteln gegeben, so daß auf 2 Mol $(C_6H_5)_3C \cdot SH$ 1 Mol N_2O_4 kommt. Schon die ersten Tropfen rufen Grünfärbung hervor, die allmählich dunkler wird. Sehr bald scheidet sich der neue Körper kristallinisch aus und wird sofort abfiltriert ehe seine Zersetzung beginnt. Aus dem benzolischen Filtrat gewinnt man den Rest, wenn man es mit Soda und Wasser wäscht, um die freie Säure zu entfernen und dann das Benzol abdunstet. Nachdem der Körper durch Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther oder Chloroform und Alkohol gereinigt ist, bildet es nadelförmige Kristalle, die beim schnellen Auskristallisieren aber nur klein sind, zumal bei Gegenwart von zu viel Alkohol. Am besten sind die Nadeln ausgebildet, wenn man sie sehr langsam aus Anisol gewinnt. Der Körper schmilzt bei 104° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Zersetzung tritt bisweilen schon bei der Darstellung ein und macht sich durch starke Entwicklung von Stickoxyden und durch Erwärmung

bemerkbar. Auch beim Liegen im geschlossenen Gefäß oder Exsikkator tritt eine Zersetzung ein, wobei die glänzenden, grünen Kristalle ihre Farbe in ein schmutziges grün, braun und schließlich bräunlich-weiß umwandeln. Das Endprodukt ist Triphenylkarbinol. Am besten hält sich der Nitrosokörper im offenen Gefäß. Die konzentrierten Lösungen, besonders in Benzol, sehen im durchscheinenden Licht dunkelrot, im auffallenden grün und die verdünnten Lösungen grün aus. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Anisol.

0,2849 gr Substanz gaben 0,7823 gr CO_2 und 0,1291 gr H_2O.
0,2445 gr Substanz gaben 0,6712 gr CO_2 und 0,1115 gr H_2O.
0,2251 gr Substanz gaben 8,6 ccm N bei 14,9° und 736,6 mm Druck.
0,2251 gr Substanz gaben 8,9 ccm N bei 13,9° und 749,3 mm Druck.
0,2220 gr Substanz gaben 0,1671 gr $BaSO_4$.
0,2233 gr Substanz gaben 0,1690 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNO$; $(C_6H_5)_3C \cdot SNO_2$.

	Gefunden		Berechnet	
C	74,71	70,98	74,85;	74,89
H	4,95	4,77	5,10;	5,07
N	4,59	4,37	4,35;	4,95
S	10,52	9,98	10,34;	10,40

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode.

13,2803 gr Benzol erstarrten bei 4,241°; 4,242°; 4,242°; 4,243°. Mittelwert 4,242°. Dazu 0,2610 gr Substanz. Gefrierpunkt bei 3,909°; 3,909°; 3,909°. Dazu 8,8462 gr Benzol Gefrierpunkt bei 4,060°; 4,060°; 4,060°.

Molekulargewicht: Gef. 295; 315,3.
Berechnet für $(C_6H_5)_3C \cdot SNO$ 305.
Berechnet für $(C_6H_5)_3C \cdot SNO_2$ 321.

Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man statt N_2O_4 gasförmiges NO_2 anwendet. Man kann auch die Benzol-

lösung des Thiokarbinols mit Eisessig unterschichten und Natriumnitrit hinzutun.

Eine Liebermann'sche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure gibt das Triphenylmethylthionitrit nicht. Mit Ueberchlorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure übergossen entwickelt es ein Gas, was jedoch nicht NO oder NO_2 zu sein scheint. Von Wasser wird der Nitrosokörper nicht sofort zersetzt. Man kann ihn mit Wasser aufkochen und die grüne Farbe bleibt doch erhalten. In kochender NaOH löst es sich nicht auf. Sobald es aber schmilzt, tritt Gasentwicklung auf, und die Farbe verschwindet allmählich.

0,261 gr Nitrosokörper blieben in einer Benzollösung mehrere Tage stehen; es trat von selbst Entfärbung ein, während sich gleichzeitig auf dem Boden ein braunes Oel absetzte. Die benzolische Lösung enthielt 0,267 gr Triphenylkarbinol das beim Abdunsten in sechseitigen Tafeln kristallisierte. Das vorher abgetrennte braune Oel enthielt Schwefel und Stickstoff; seine alkoholische Lösung gab die Liebermann'sche Reaktion nicht und wurde beim Zusatz von Wasser milchig. Mit alkoholischer Silbernitratlösung gibt sie ein weißes Silbersalz, das in Ammoniak löslich ist, bei weiterem Zusatz von Ammoniak trat wieder Trübung ein. Die ammoniakalische Lösung ist gelb gefärbt und zeigt geringe Gasentwicklung. Beim Zusatz von Salpetersäure tritt wieder eine weiße Abscheidung ein, während die Lösung wieder entfärbt wird. Beim weiteren Zusatz von Salpetersäure und kochen, löst sich der Niederschlag wieder auf. Eine genauere Untersuchung dieser Spaltungserscheinungen habe ich noch nicht durchgeführt. Das gleiche gilt von den folgenden Beobachtungen.

Eine schwach warme Lösung von $(C_6H_5)_3C \cdot SNO$ in wenig Benzol wurde mit einer Lösung von Jod in Jodkalium geschüttelt. Die grüne Farbe schlägt in braun um. Die abgetrennte Benzollösung wurde mit Petroläther versetzt und etwas eingedunstet. Es schieden sich Kristalle ab, die farblos zu sein schienen, aber sehr bald braun wurden. Sie enthielten noch den Schwefel

und den Triphenylmethylrest; denn sie gaben mit alkoholischem Silbernitrat einen gelben Niederschlag der mit Ammoniak schwarz wurde. Um die braunen Kristalle zu reinigen, wurden sie mit Benzol übergossen; es trat sofort eine Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickoxyde) und eine weiße Ausscheidung (wahrscheinlich Schwefel) auf. Die Benzollösung gab auf Zusatz von Alkohol eine Trübung.

Zu den Schwefelbestimmungen sei noch bemerkt, daß ein großer Teil von ihnen nach der Methode von Apitzsch[1] ausgeführt wurde mit der Abänderung, daß die Verbrennung anfangs im Luftstrom, dem etwas Sauerstoff beigemischt war, geschah. Erst gegen Ende der Analyse wurde reiner Sauerstoff angewandt. Dies war nötig da sämtliche hier untersuchten Körper bei einer Verbrennung im Sauerstoffstrom verpufften, wobei es zu einer starken Rußentwicklung kam.

XXVI. Spaltung des Thiokarbinols und seiner Derivate durch Silbersalze.

Eine Lösung von 0,802 gr Thiokarbinol in Alkohol wurde mit soviel alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, bis keine Ausfällung mehr eintrat. Das ausgefällte Schwefelsilber wurde abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Es wurden gefunden 0,752 gr Niederschlag. Dieser wurde im Wasserstoffstrom reduziert zu Silber. Statt der theoretischen Menge 0,655 gr wurden 0,644 gr Ag gefunden. Im alkoholischen Filtrat befindet sich die gesammte organische Substanz, die als Triphenylmethyläther (Sm. P. 83°) beim Abdestillieren des Alkohols zurückbleibt oder beim direkten Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether als freies Karbinol gewonnen wird. Das eigentlich entstehende, bisher unbekannte Triphenylmethylnitrat kann seiner großen Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden. In einer Lösung von Benzol und Nitrolbenzol durch Umsetzung mit überchlorsaurem Silber verläuft die Reaktion ähnlich wie mit Silbernitrat. Im

[1] Z. f. angew. Ch. 26, 503.

Filtrat kann man durch Zusatz von Benzol das braungelbe Triphenylmethylperchlorat[1] abscheiden. Die Bruchstelle zwischen Schwefel und Kohlenstoff ist in allen übrigen Derivaten des Thiokarbinols nachweisbar. Genauer geprüft habe ich die Erscheinung aber erst beim Methyl-Acetyl- und Benzoyl-Derivat und beim Disulfid. Das Thioacetat, das durch konzentrierte Schwefelsäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird, gibt mit Silbernitrat in Alkohol einen bräunlichen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemisch von Schwefelsilber und thioessigsaurem Silber. Beständiger als das thioessigsaure Silber ist das thiobenzoësaure Silber, welches man als gelblichweißen Niederschlag aus alkoholischer Lösung des Triphenylmethylthiobenzoats ausfällen kann. Es wurde mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,3136 gr Substanz gaben 0,1834 gr AgCl und 0,3010 gr $BaSO_4$.

$(C_6H_5)COSAg$	Gefunden	Berechnet
	44,0	44,1
	13,2	13,1.

Der Methylthioäther wird in einer gekühlten Lösung von absolutem Alkohol und wenig Aether (nicht viel, da sonst das in Aether unlösliche Silbernitrat mit ausfällt), durch Silbernitrat in absolut-alkoholischer Lösung sofort gespalten, Methylmerkaptansilber fällt als nahezu weißer oder sehr schwach bräunlich-gelber Niederschlag aus. Es zersetzt sich beim Aufbewahren leicht. Zur Analyse wurde es nach dem Auswaschen mit Alkohol-Aether auf Tonteller gestrichen und nach 2stündigem Trocknen im Vakuum analysiert.

0,2978 gr Substanz gaben 0,2695 gr AgCl.
0,3004 gr Substanz gaben 0,2777 gr AgCl.
0,2913 gr Substanz gaben 0,2677 gr AgCl.

CH_3SAg	Berechnet	Gefunden
	69,7	68,1; 69,6; 69,2.

[1] Gomberg und Cone, A. 370, 193 [1909].

Es gibt beim Uebergießen mit verdünnter Salzsäure freies Metylmerkaptan.[1] Das Disulfid gibt in einer absolut alkoholisch-ätherischen Lösung in der Eis-Kälte einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag. Das Filtrat enthält Triphenylkarbinol. Der gelbe Niederschlag färbt sich mit Wasser oder wässerigem Ammoniak sofort schwarz. Eine Analyse des gelben Niederschlages, der vielleicht ein Doppelsalz $Ag_2S_2+XAgNO_3$ ist, war nicht möglich. Das Silberdisulfid ließ sich nur schwer darstellen, indem die Lösungen von 0,55 gr frisch bereitetem Triphenylmethyldisulfid (1 Mol) und 0,34 gr Silbernitrat (2 Mol) in je 7,5 ccm Benzonitril bei gewöhnlicher Temperatur zusammen getan wurden. Sofort fiel ein brauner Niederschlag aus, der nach 12 stündigem Stehen dekantiert und mit Benzonitril, Alkohol und zuletzt Aether gewaschen wurde. Mit Hilfe von Salpetersäure wurde der Niederschlag, der garnicht erst filtriert wurde, zersetzt und das Verhältnis von Silber zu Schwefel bestimmt. Es waren 0,1501 gr $BaSO_4$ auf 0,1004 gr AgCl; demnach war das Verhältnis von S : Ag gleich 1 : 1,09. Beim Uebergießen mit HNO_3 sah man deutlich den Farbumschlag aus dem Braun des Disulfides in das Schwarz-braun des Sulfides. Gleichzeitig schied sich Schwefel ab. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel konnte das Silberdisulfid nicht erhalten werden, so wurde in Benzollösung das Verhältnis S : Ag = 1 : 1,66 gefunden.

Das AgSCl, das Silbersalz der thiounterchlorigen Säure in reinem Zustande darzustellen, ist mir trotz zahlreicher Versuche bisher nicht gelungen. Der mit Triphenylmethylschwefelchlorid und $AgNO_3$ in Alkohol erhaltene Niederschlag, der zuerst gelb aussieht, wird sehr bald orange und dann braun bis schwarz. Das Ende der Zersetzung scheint ein Gemisch von AgCl und Ag_2S zu sein: ersteres läßt sich mit Ammoniak herausziehen. Am haltbarsten bekommt man den Niederschlag wenn man als Lösungsmittel für das Schwefel-

[1] Klason, B. 20, 3411 [1887].

chlorid eine Mischung gleicher Mengen absoluten Alkohols und vollkommen trocknen Aethers anwendet. Dann ist aber auch die Gefahr vorhanden, daß $AgNO_3$ mit ausfällt. Außerdem muß man sehr stark kühlen. Filtrieren läßt sich das Silbersalz nicht, da es an der Luft sofort verfärbt wird. Es ist außerordentlich empfindlich gegen Spuren von Feuchtigkeit und gegen Wärme. Setzt man einen Tropfen Wasser zum Reaktionsgemisch, so färbt sich das gelbe Silbersalz sofort schwarz. Es wurden noch durchprobiert die Lösungsmittel: Aceton, Benzol, Eisessig, Pyridin, Amylalkohol, Essigester und andere Silbersalze wie Silberperchlorat, geranyl-phtalsaures Silber (löslich in Benzol) und abiëntinsaures Silber (löslich in Aether). Die analysierten Niederschläge enthielten stets zu viel Silber. Gefundene Werte: Ag:S = 3,06:1; Ag:Cl = 3,4:1; S:Cl = 1,02:1. Aus dem Filtrat konnte wieder die organische Substanz als Triphenylmethyläthyläther, Triphenylkarbinol oder Triphenylperchlorat gewonnen werden, demnach tritt tatsächlich eine Spaltung in der erwarteten Weise ein.

Die folgenden Versuche wurden mit alkoholischem Silbernitrat ohne besondere Vorsichtsmaßregeln bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt

$(C_6H_5)_3C \cdot SO \cdot CH_3$: Allmähliche Trübung, schließlich schwarzbraune Fällung. Beim Erhitzen entsteht sehr schnell ein schwarzbrauner Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak.

$(C_6H_5)_3C \cdot SOC_6H_5$: Schmutzig-weiße Trübung, beim Erhitzen braune Fällung, NH_3 ohne Wirkung.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH_2$: Nach einiger Zeit weiße Trübung, allmählich bräunlich werdend; nach 2 Stunden hellbrauner Niederschlag; Wasser verändert ihn wenig; NH_3 färbt ihn sofort schwarz; in der Hitze geht die Bildung des braunen Niederschlages schneller vor sich.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN:CH \cdot C_6H_5$: Weißes Silbersalz; wird langsam gelb, orange, braun; namentlich durch Wasser oder Ammoniak verfärbt.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot OC \cdot CH_3$[?]: Weiße Flocken; beim Liegen an der Sonne braun werdend; gegen Wasser etwas empfindlich,

wird gelb bis orange; auch in der Hitze nicht sehr empfindlich, ballt sich zusammen und wird gelb.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot CH_3$: Fällung erscheint langsam; erst gelb, dann orange, braun.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN \cdot CH_3(OC \cdot CH_3)$: Weißes Silbersalz, welches sich schwer zusammenballt; in Wasser löslich, in wässrigem Ammoniak zu einer braunen Flüssigkeit löslich; in der Hitze beständig und sich leichter zusammenballend.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN(NO)CH_3$: Weißes Silbersalz, welches sich gut absetzt; wird allmählich mißfarben; ein Tropfen Wasser zersetzt es sofort unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. (Geruch).

$(C_6H_5)_3C \cdot SN(CH_3)_2$: Ganz langsam entsteht eine braune Färbung; in der Wärme etwas schneller.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNH \cdot C_6H_5$: Allmählich schwarzbrauner Niederschlag.

$(C_6H_5)C \cdot SNH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: Allmählich schwarzbrauner Niederschlag.

$(C_6H_5)_3C \cdot SN \cdot N \cdot C_6H_5$: Schwarzbraune Fällung.

$(C_6H_5)_3C \cdot SNO$: Schwarzbrauner Niederschlag:

Die vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institute der hiesigen Universität ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Vorländer, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ernst Mittag, ev., Anhaltiner, geboren am 13. Dez. 1887 zu Cöthen (Anhalt); besuchte von 1894–1902 die Seminar-Uebungsschule zu Cöthen, trat dann in die 6. Klasse des dortigen Lehrerseminars ein, bestand 1907 die erste (allgemein-wissenschaftliche) und 1908 die zweite (pädagogisch-methodische) Teilprüfung, war hierauf als Schulamtskandidat an den Schulen in Mehringen, Gröbzig, Neundorf und Dessau tätig, bestand 1910 die Reifeprüfung an der Oberrealschule I zu Braunschweig und widmete sich seit dieser Zeit dem Studium der Chemie an der Universität Halle, bestand 1912 das chemische Verbandsexamen und am 8. Januar 1915 das Rigorosum. Seit Michaelis 1913 bin ich am hiesigen Institut als Assistent tätig.